



Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Jasmina Rinkovec

Određivanje metala platinske skupine u lebdećim česticama u zraku

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2017



University of Zagreb
FACULTY OF SCIENCE

Jasmina Rinkovec

Determination of platinum group metals in airborne particulate matter

DOCTORAL THESIS

Zagreb, 2017



Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Jasmina Rinkovec

Određivanje metala platinske skupine u lebdećim česticama u zraku

DOKTORSKI RAD

Mentori: dr. sc. Gordana Pehnec, v. zn. sur.
izv. prof. dr. sc. Sanda Rončević

Zagreb, 2017



University of Zagreb
FACULTY OF SCIENCE

Jasmina Rinkovec

Determination of platinum group metals in airborne particulate matter

DOCTORAL THESIS

Supervisors: Dr. Gordana Pehnec, Senior Research Associate
Dr. Sanda Rončević, Associate Professor

Zagreb, 2017

Ova disertacija izrađena je u Jedinici za higijenu okoline Instituta za medicinska istraživanja i medicinu rada pod vodstvom dr. sc. Gordane Pehnac, v. zn. sur. te izv. prof. dr. sc. Sande Rončević s Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, a u sklopu Sveučilišnog poslijediplomskog doktorskog studija kemije pri Kemijskom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu.

....mnogi su pomogli pri izradi ove disertacije i na tome im najiskrenije zahvaljujem...

...posebna zahvala dr.sc. Gordani Pehlec, v. zn. sur., na strpljivosti, korisnim savjetima, brojnim riječima ohrabrenja i nesebičnoj pomoći u rješavanju svakog problema s kojim sam joj se obratila tijekom trajanja istraživanja i izrade ovog rada...

... hvala izv. prof. dr. sc. Sandi Rončević na svakoj toploj riječi, savjetu i (o)smijehu kojim je pomogla u stresnim situacijama...

...zahvaljujem prof. dr. sc. Vesni Tomašić i izv. prof. dr. sc. Mirti Rubčić koje su pažljivim čitanjem dale korisne savjete i praktične prijedloge za izradu ove disertacije....

...hvala Ivici na svim raspravama i odgovorima na moja bezbrojna pitanja, a Silvi na pomoći u prvim koracima...

...zahvaljujem svim bivšim i sadašnjim djelatnicima Jedinice za higijenu okoline bez kojih, vjerujem, ove godine istraživanja ne bi bile toliko zanimljive... posebno hvala Vlatki, Dunji, Kreši, Ani (BM), Cuki, Ivanu, Rankiću, Silveku, Martini i Mariji (MoMo), Vjeranu i Ivi na znanstvenoj, stručnoj i tehničkoj pomoći...

...hvala Dubi na podršci tijekom cijelog ovog procesa... ;)

...ne mogu ne spomenuti one koji uvijek znaju kad treba nazvati, poslati mail, smetati, smijati se, glupirati se i jednostavno uvijek biti tu kad su potrebni... Julie i Kata, Yoyčina i Romki, Mililili i Lukica, Sanjičko i Igore, hvala na svemu navedenom i svemu što nije, a nikako neće biti zaboravljeno...

... Martina, hvala...

...najveće hvala mojoj obitelji na ljubavi i podršci... bez vas bi sve bilo puno teže...

SADRŽAJ

SAŽETAK	x
ABSTRACT	xi
1. UVOD	1
2. LITERATURNI PREGLED	4
2.1. Dobivanje elemenata platinske skupine	6
2.2. Platina	7
2.3. Paladij	8
2.4. Rodij	9
2.5. Upotreba platine, paladija i rodija	10
2.5.1. <i>Automobilski katalitički pretvornici</i>	11
2.6. Elementi platinske skupine (PGE) u zraku	13
2.6.1. <i>Lebdeće čestice (aerosoli)</i>	13
2.6.2. <i>Metali u lebdećim česticama</i>	16
2.7. PGE u ostalim sastavnicama okoliša	18
2.8. Toksičnost platine, paladija i rodija	19
2.9. Metode određivanja PGE u lebdećim česticama	20
2.9.1. <i>Sakupljanje i priprava uzoraka lebdećih čestica</i>	21
2.9.2. <i>Spektrometrijske metode za određivanje elemenata platinske skupine</i>	23
2.9.2.1. <i>Atomska apsorpcijska spektrometrija (AAS)</i>	23
2.9.2.2. <i>Atomska emisijska spektrometrija uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-AES)</i>	25
2.9.2.3. <i>Spektrometrija masa uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-MS)</i>	26
2.9.2.4. <i>Instrumentalne metode za određivanje PGE u okolišu</i>	29
3. EKSPERIMENTALNI DIO	31
3.1. Reagensi i kemikalije	32
3.2. Instrumenti	33
3.2.1. <i>Spektrometar masa uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-MS)</i>	33
3.2.2. <i>Uređaj za mikrovalnu razgradnju pod povišenim tlakom i temperaturom</i>	33
3.2.3. <i>Uređaj za termičku razgradnju uzoraka</i>	33
3.2.4. <i>Ostala oprema i pribor</i>	34
3.3. Uzorkovanje lebdećih čestica	34

3.3.1. Pribor i materijali za uzorkovanje.....	34
3.3.2. Priprava filtra za uzorkovanje	34
3.3.3. Uređaji za uzorkovanje lebdećih čestica	34
3.3.4. Položaj mjernih postaja i razdoblje uzorkovanja.....	35
3.4. Mjerni postupci	36
3.4.1. Priprava uzoraka za analizu tehnikom ICP-MS.....	37
3.4.2. Optimiziranje uvjeta rada instrumenta ICP-MS	37
3.4.3. Priprava standardnih otopina PGE i ostalih metala.....	38
3.4.4. Priprava otopine unutarnjeg standarda	39
3.4.5. Priprava standardnih otopina Pt, Pd i Rh za preliminarna ispitivanja	39
3.4.6. Priprava modelnih uzoraka Pt, Pd i Rh.....	39
3.4.7. Priprava različitih vrsta filter papira za uzorkovanje PGE u lebdećim česticama u zraku	39
3.4.7.1. Određivanje granice detekcije.....	40
3.4.8. Ispitivanje djelotvornosti i ponovljivosti metode.....	40
3.4.9. Priprava certificiranih referentnih materijala	41
3.4.9.1 Referentni materijal BCR 723	41
3.4.9.2. Referentni materijali NIST 1648a i ERM CZ 120	42
3.4.9.3. Referentni materijali SRM 2709, SRM 1571, PT-SL1	42
3.4.10. Priprava otopina za ispitivanje linearnosti.....	42
3.4.11. Analiza uzoraka BCR 723 na instrumentu ICP-MS QQQ	43
3.4.12. Obrada uzoraka lebdećih čestica	44
3.6. Obrada podataka	44
4. REZULTATI I RASPRAVA.....	45
4.1. Preliminarna ispitivanja	46
4.1.1. Stabilnost standardnih otopina Pt, Pd i Rh.....	46
4.1.2. Linearnost kalibracijskog pravca standardnih otopina.....	48
4.1.3. Ponovljivost mjerenja standardnih otopina platine, paladija i rodija	51
4.2. Ispitivanje prikladnosti različitih vrsta filter papira i određivanje granica detekcije.....	52
4.2.1. Ispitivanje stabilnosti i analitičkog povrata Pt, Pd i Rh iz modelnih uzoraka	54
4.3. Ispitivanje djelotvornosti i ponovljivosti metode	58
4.3.1. Ispitivanja na certificiranom materijalu BCR 723	58
4.3.1.1. Usporedba različitih postupaka razgradnje uzorka	58

4.3.1.2. Utjecaj koncentracije klorida na djelotvornost pročišćavanja uzorka kationskom izmjenom.....	60
4.3.1.3. Utjecaj matrice na linearnost	62
4.3.1.4. Usporedba različitih tehnika mjerenja.....	64
4.3.2. Ispitivanja na certificiranim materijalima NIST 1648a i ERM CZ 120	66
4.3.3. Ispitivanja na ostalim certificiranim materijalima.....	68
4.4. Rezultati mjerenja masenih koncentracija platine, paladija i rodija u lebdećim česticama	70
4.4.1. Metodološka ispitivanja na realnim uzorcima	70
4.4.2. Razine platine, paladija i rodija u zraku grada Zagreba	72
4.5. Statistička analiza vremenske i prostorne raspodjele platine, paladija i rodija u lebdećim česticama u Zagrebu	77
5. ZAKLJUČAK.....	92
6. LITERATURNI IZVORI.....	95
7. DODATAK	xii
8. ŽIVOTOPIS.....	xxxvi



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Doktorska disertacija

SAŽETAK

ODREĐIVANJE METALA PLATINSKE SKUPINE U LEBDEĆIM ČESTICAMA U ZRAKU

Jasmina Rinkovec

Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Ksaverska cesta 2, 10 000 Zagreb, Hrvatska

Platina (Pt), paladij (Pd) i rodij (Rh) smatraju se strateškim metalima zbog specijalizirane primjene u industriji kao i zbog značajne uloge pri radu automobilskih katalitičkih pretvornika čija je svrha smanjenje emisije plinovitih onečišćujućih tvari u zrak. Vrući ispušni plinovi koji prolaze kroz katalitičke pretvornike uzrokuju oštećenja tih sustava što dovodi do emisije Pt, Pd i/ili Rh u okoliš i povećanja njihovih razina u zraku.

U ovom radu razrađena je metoda za određivanje Pt, Pd i Rh u lebdećim česticama u zraku primjenom spektrometrije masa uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-MS). Postupak rada obuhvaćao je tjedno uzorkovanje lebdećih čestica na kvarcnim filterima te mikrovalnu razgradnju u kiselinu pod povišenim tlakom i temperaturom.

Ispitana je prostorna i vremenska raspodjela Pt, Pd i Rh u frakciji lebdećih čestica PM₁₀ (aerodinamičkog promjera <10 μm) na tri mjerne postaje (Sjever, Centar i Jug) u urbanom području. Izmjerene masene koncentracije na mjernim postajama bile su niske i iznosile su: 0,488-1,047 pg m⁻³ za Pt, 3,856-5,60 pg m⁻³ za Pd te 0,444-0,750 pg m⁻³ za Rh. Razine Pt, Pd i Rh statistički su se značajno razlikovale na mjernim postajama što je rezultat različite opterećenosti navedenog područja prometom. Na svim postajama pronađene su statistički značajne sezonske varijacije masenih koncentracija s najvišim vrijednostima izmjerenim tijekom zime.

(100 stranica, 35 slika, 35 tablica, 76 literaturna navoda, jezik izvornika: hrvatski)

Rad je pohranjen u Središnjoj kemijskoj knjižnici, Horvatovac 102a, Zagreb i Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici, Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb.

Ključne riječi: ICP-MS / onečišćenje zraka / paladij / platina / rodij / urbano područje

Mentori: dr. sc. Gordana Pehnec, v. zn. sur.
izv. prof. dr. sc. Sanda Rončević

Rad prihvaćen: 03. svibnja 2017.

Ocjenitelji:

1. izv. prof. dr. sc. Mirta Rubčić
2. dr. sc. Gordana Pehnec, v. zn. sur.
3. prof. dr. sc. Vesna Tomašić



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Doctoral Thesis

ABSTRACT

DETERMINATION OF PLATINUM GROUP METALS IN AIRBORNE PARTICULATE MATTER

Jasmina Rinkovec

Institute for Medical Research and Occupational Health, Ksaverska cesta 2, 10 000 Zagreb, Croatia

Platinum (Pt), palladium (Pd) and rhodium (Rh) are considered strategic metals because of their specialized applications in industry as well as significant role in the work of automotive catalytic converters designed to reduce gaseous pollutants. The hot exhaust gases passing through the catalytic converters cause damage to these systems which leads to the emission of Pt, Pd and/or Rh into the environment and an increase of their levels in the air.

We developed a method to determine Pt, Pd and Rh in the airborne particles by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). This included the weekly sampling of particulate matter on quartz filters and acid microwave digestion under elevated pressure and temperature.

The spatial and temporal distributions of Pt, Pd and Rh in PM₁₀ (aerodynamic diameter <10 micrometers) at three urban area stations (North, Center and South) were investigated. The measured mass concentrations of the metals at the monitoring stations were low: 0.488-1.047 pg m⁻³ for Pt, 3.856-5.60 pg m⁻³ for Pd and 0.444-0.0750 pg m⁻³ for Rh. Levels of Pt, Pd and Rh were statistically significantly different between the monitoring stations which is the result of different traffic loads at the stations. Statistically significant seasonal variations with the highest values during winter were found at all of the monitoring stations.

(100 pages, 35 figures, 35 tables, 76 references, original in Croatian language)

Thesis deposited in Central Chemical Library, Horvatovac 102A, Zagreb, Croatia and National and University Library, Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb, Croatia.

Keywords: air pollution / ICP-MS / palladium / platinum / rhodium / urban area

Supervisors: Dr. Gordana Pehnec, Senior Research Associate
Dr. Sanda Rončević, Associate Professor

Thesis accepted: 3th of May 2017

Reviewers:

Dr. Mirta Rubčić, Associate Professor
Dr. Gordana Pehnec, Senior Research Associate
Dr. Vesna Tomašić, Professor

1. UVOD

Prirodni procesi poput vulkanskih erupcija, požara i pješčanih oluja dovodili su do onečišćenja zraka i prije pojave čovjeka, no otkriće vatre bio je bitan korak u životu ljudi koji je sa sobom donio i značajno onečišćenje zraka. Svaki daljnji korak u razvoju ljudske djelatnosti (obrt, industrija, promet) dovodio je do izgradnje sve većih naselja, a tijekom zadnja dva stoljeća razvila su se višemilijunska naselja. Otkriće nafte omogućilo je razvoj novih vozila i proizvoda, ali je istovremeno došlo do ispuštanja velikog broja različitih onečišćujućih tvari u okoliš. Sredinom 20. stoljeća u velikim gradovima učestale su višednevne pojave smoga i visokih razina onečišćujućih tvari u zraku zbog kojih je veliki broj ljudi počeo osjećati zdravstvene probleme. Takva situacija potakla je organizirane aktivnosti u svrhu zaštite zdravlja ljudi i okoliša.¹

U Hrvatskoj se onečišćenje zraka u početku proučavalo gotovo isključivo u radnim prostorima s ciljem procjene izloženosti radnika povišenim koncentracijama štetnih spojeva i poboljšanja uvjeta rada. Međutim, s pojavom smoga u velikom gradovima i razvijenijim industrijskim središtima u svijetu započelo se i s kontinuiranim praćenjem kvalitete vanjskog zraka u Hrvatskoj. Prva mjerenja kvalitete vanjskog zraka u Hrvatskoj provedena 60-ih godina prošlog stoljeća u Zagrebu uključivala su mjerenja taložne tvari i radioaktivnosti te kasnije i sumporovog(IV) oksida i dima.² Od tada se u Zagrebu kontinuirano na više lokacija prate koncentracije raznih onečišćenja. Prate se razine plinova (SO₂, NO₂, CO, O₃), a također se određuju i koncentracije lebdećih čestica i njihov sastav (sadržaj metala, štetnih organskih spojeva, kiselih komponenti, itd.).³⁻⁸

Lebdeće čestice složena su smjesa različitih anorganskih i organskih spojeva (dima, čađe, prašine, vode, peludi, virusa i bakterija) suspendiranih u zraku kroz duža razdoblja, od nekoliko sati do nekoliko mjeseci, a nastalim kao posljedica različitih prirodnih ili antropogenih aktivnosti. Fizikalna i kemijska svojstva čestica, a posebno njihov sastav, istražuju se zbog povezanosti onečišćenja zraka sa štetnim učincima na zdravlje ljudi i okoliš. Velik broj znanstvenih istraživanja posvećen je istraživanju sadržaja metala u lebdećim česticama, naročito onih koji mogu izazvati neželjene zdravstvene učinke (Pb, Cd, As, Ni).⁹⁻¹²

Platina (Pt), paladij (Pd), rodij (Rh) smatraju se strateškim metalima zbog svoje specijalizirane primjene u različitim industrijama (npr. automobilske, kemijske, naftne) te u stomatologiji, medicini, zrakoplovstvu i poljoprivredi. Zbog sve veće primjene u industriji i važne uloge spomenutih metala u izradi automobilskih katalitičkih pretvornika, posljednjih godina se sve više provode istraživanja vezana uz kvantitativno određivanje platine, paladija i rodija u okolišu, posebno u blizini prometnica.¹³

U Hrvatskoj ne postoje podaci o sustavnim istraživanjima navedenih metala u okolišu pa tako ni u lebdećim česticama.

Pretpostavka je da su zdravstveni rizici povezani s izloženosti ljudi elementima platinske skupine (eng. *Platinum Group Elements*, PGE) prisutnim u okolišu minimalni. Međutim, novije studije toksičnosti PGE, s obzirom na njihovu bioraspostranjenost i koncentracije u okolišu i biološki važnim medijima pokazuju da izloženost tim metalima može predstavljati rizik za zdravlje, posebno na kroničnoj, subkliničkoj razini.^{14,15} Platina, paladij i rodij mogu se lako mobilizirati i otopiti u različitim spojevima često prisutnim u okolišu, čime se povećava njihova biodostupnost.¹⁶ Elementi platinske skupine mogu se transformirati u toksičnije spojeve unosom u organizam. Štoviše, elementi platinske skupine i njihove složene soli predstavljaju potencijalni rizik za zdravlje ljudi uzrokujući astmu, alergije, nosni konjunktivitis i druge ozbiljne zdravstvene probleme.¹⁷

Određivanje metala platinske skupine zahtijeva visoku osjetljivost, selektivnost i brze analitičke metode, osobito za prepoznavanje i njihovo kvantitativno određivanje. Spektralne interferencije, složenost matrice kao i nestabilnost razrijeđenih vodenih otopina platine, paladija i rodija predstavlja problem kod analize niskih koncentracija tih metala u okolišu. Zbog svega navedenog, postupci određivanja platine, paladija i rodija predmet su brojnih istraživanja.^{18,19,20}

Cilj ovog istraživanja je razrada metode za kvantitativno određivanje koncentracija platine, paladija i rodija u lebdećim česticama u zraku te njena primjena za utvrđivanje razina navedenih elemenata u Hrvatskoj. Istraživanja su provedena na standardnim otopinama, modelnim uzorcima, certificiranim referentnim materijalima i realnim uzorcima. Metoda razrađena u ovom radu uključuje uzorkovanje lebdećih čestica na kvarcne filtre, mikrovalnu razgradnju pod povišenim tlakom i temperaturom u kiselinu te analizu tehnikom masene spektrometrije uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-MS). Metoda je primijenjena za određivanje masenih koncentracija platine, paladija i rodija u uzorcima lebdećih čestica sakupljenim tijekom dvije godine na tri lokacije u različito onečišćenim područjima grada Zagreba. Razrada analitičke metode za određivanje metala platinske skupine u lebdećim česticama omogućila je pouzdano mjerenje ovih elemenata u zraku te ukazala na mogućnosti rješavanja problema interferencija i u drugim uzorcima okoliša. Istraživanja u ovom radu dala su prve informacije o razinama platine, paladija i rodija u Hrvatskoj kao i o njihovoj prostornoj i vremenskoj raspodjeli. Ispitani su odnosi između navedenih elemenata platinske skupine i drugih metala vezanih na lebdeće čestice sa svrhom određivanja mogućih izvora onečišćenja zraka metalima platinske skupine.

2. LITERATURNI PREGLED

Platina (Pt), paladij (Pd) i rodij (Rh) ubrajaju se u platinsku skupinu elemenata, uz osmij (Os), iridij (Ir) i rutenij (Ru), i prijelazni su metali periodnog sustava elemenata. Platinu su u Europu donijeli 1735. godine iz područja današnje Kolumbije, a u stručnoj literaturi opisana je 1748. godine. Engleski kemičar W. H. Wollaston, koji se posvetio istraživanju prirodne platine (slitina od 4/5 platine sa željezom, bakrom i metalima platinske skupine), uočio je tijekom kemijske obrade (nakon odvajanja željeza i bakra) da se u sirovoj platini nalazi još metala vrlo sličnih platini. Tako je 1803. otkrio paladij i rodij. S. Tennant, Wollastonov prijatelj, je 1804. godine otkrio još dva platinska metala – osmij i iridij. Osann, profesor kemije, smatrao je da je u ostatku netopljive prirodne platine našao novi element, nazvao ga rutenij (po latinskom imenu za Rusiju) te je svoje otkriće priopćio bivšem učitelju Berzeliusu. Međutim, Osann je povukao svoje otkriće zbog Berzeliusove sumnje u isto. Godine 1844. ruski kemičar Klaus, u većoj količini netopljivog ostatka nalazi još jedan platinski metal kojeg naziva rutenij, ime koje je već bio predložio Osann.²¹

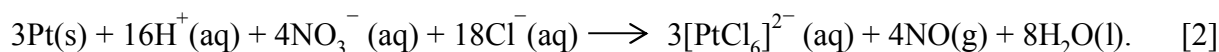
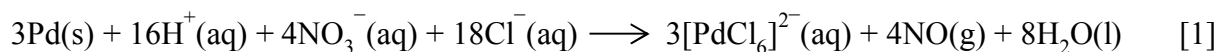
Platina, paladij i rodij se u Zemljinoj kori nalaze u vrlo malom postotku (Pt: $3,7 \cdot 10^{-6}$ %, Pd: $6,3 \cdot 10^{-7}$ % Rh: $7 \cdot 10^{-8}$ %). Nalazišta metala platinske skupine elemenata se nalaze u Kanadi, Južnoj Africi i Rusiji te u nekim američkim zapadnim državama (slika 1).²²



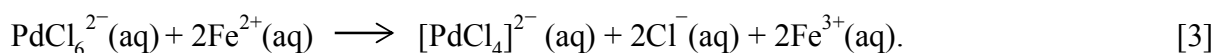
Slika 1. Nalazišta platine, paladija i rodija [Preuzeto sa <http://educyclopedia.karadimov.info/library/BlankMap-World.png> i prilagođeno prema Heson i Robinson]

2.1. Dobivanje elemenata platinske skupine

Sirovine za dobivanje elemenata platinske skupine su anodni muljevi koji nastaju prilikom elektrolitičke rafinacije bakra i nikla, odnosno čvrsti ostatak kod dobivanja nikla Mondovim postupkom.²³ Djelovanjem vruće zlatotopke na gore spomenute sirovine otapaju se samo paladij, zlato i platina pri čemu nastaju odgovarajući klorokompleksi dok ostali metali platinske skupine zaostaju u talogu.²⁴



Nastaloj otopini dodaju se ioni Fe^{2+} pri čemu se heksakloropaladatni(IV) ion reducira do tetrakloropaladatnog(II) iona [3], izluči se elementarno zlato, dok heksakloroplatinatni(IV) ion ostaje nepromijenjen:



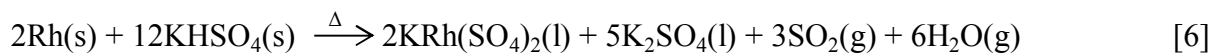
Zatim se u otopinu dodaje amonijev klorid (NH_4Cl) koji daje netopljivi amonijev heksakloroplatinat(IV), $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$, iz kojeg se pirolizom izdvoji elementarna platina.



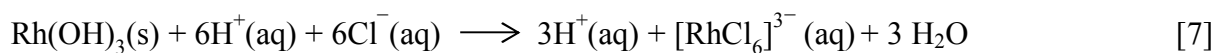
U otopini se preostali tetrakloropaladatni(II) ioni na različite načine mogu reducirati do elementarnog paladija.

Talog se tali s olovnim(II) oksidom uz dodatak ugljena i vode kako bi se uklonilo srebro. Prisutni metali otapaju se u nastalom olovu stvarajući leguru. Nastala legura otapa se u dušičnoj kiselini pri čemu se otapaju olovo i srebro, a rodij, rutenij i iridij ostaju neotopljeni.

Preostala neotopljena smjesa tali se s kalijevim hidrogensulfatom, KHSO_4 , pri čemu rodij prelazi u $\text{KRh}(\text{SO}_4)_2$ prema reakciji:



Otapanjem tako dobivene taline rodij prelazi u otopinu kao sulfat. Toj se otopini dodaje lužina kako bi se istaložio rodijev(III) hidroksid koji se zatim otapa u klorovodičnoj kiselini pri čemu nastaje kompleksni heksaklororodatni(III) ion ($[\text{RhCl}_6]^{3-}$) čijom redukcijom (zagrijavanjem s mravljom kiselinom) nastaje elementarni rodij:



2.2. Platina

Platina je sjajan metal sivobijele boje, lako se kuje i izvlači u vrlo tanke žice i listiće. Atomski broj Pt je 78, a u prirodi dolazi u obliku izotopa: ^{190}Pt , ^{192}Pt , ^{194}Pt , ^{195}Pt , ^{196}Pt , ^{198}Pt . U tablici 1 prikazana je zastupljenost pojedinih izotopa platine u prirodi.

Platina je metal otporan na djelovanje zraka i vode, a tek zagrijavanjem do temperature oko 450 °C na površini platine nastaje tanki sloj oksida, PtO_2 . Daljnjim zagrijavanjem polako gubi masu zbog stvaranja hlapljivog platininog(VI) oksida, (PtO_3) . Ne otapa se u kiselinama, lužinama, vodenim otopinama soli i organskim tvarima, ali se otapa u zlatotopci i rastaljenim hidroksidima, sulfidima i cijanidima alkalijskih metala. Pri povišenoj temperaturi otporna je na djelovanje klorovodika, a pri temperaturi oko 500 °C reagira s klorom.²³ Platina je postojana prema živi, rastaljenim sulfatima, kloridima, karbonatima i rastaljenom staklu. Spužvasta platina snažno apsorbira plinove, posebno kisik, vodik i ugljikov(IV) oksid na čemu se i zasniva njezina katalitička aktivnost. Vrlo je sklona stvaranju kompleksnih spojeva i legura s drugim metalima (Au, Mo, W, Co, Ni i Cu).²⁴

Tablica 1. Zastupljenost izotopa platine u prirodi

Nuklid	^{190}Pt	^{192}Pt	^{194}Pt	^{195}Pt	^{198}Pt	^{198}Pt
Relativna atomska masa	189,96	191,96	193,96	194,96	195,96	197,97
Zastupljenost (%)	0,01	0,79	32,90	33,80	25,30	7,20

Platina u većini spojeva ima oksidacijski broj +II i +IV, a tek u ponekom spoju +VI (npr. PtF_6). Najčešći su kompleksi halogenida, fosfina i amina.

Platinini(II) halogenidi (PtCl_2 , PtBr_2 , PtI_2) uglavnom nisu topljivi u vodi. PtCl_2 daje kompleksni tetrakloroplatinat(II) ion koji stvara kompleksne soli.

Platinin(II) oksid (PtO) nastaje kao crna tvar opreznim zagrijavanjem $\text{Pt}(\text{OH})_2$. Netopljiv je u vodi i lako se reducira do elementarne platine.

Platinin(IV) oksid monohidrat ($\text{PtO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) upotrebljava se kao katalizator reakcija hidrogeniranja.

Platinin(II) hidroksid ($\text{Pt}(\text{OH})_2$) se lako oksidira u dioksid, ali se isto tako može i lako reducirati do elementarne platine.

Platinin(IV) klorid (PtCl_4) je crvenosmeđa higroskopna kristalna tvar lako topljiva u vodi, alkoholu i acetonu. Pri višim temperaturama raspada se do elementarne platine.

Heksakloroplatinska(IV) kiselina ($\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$) nastaje otapanjem platine u zlatotopci. Iz vodene otopine kristalizira u obliku tamnocrvenih kristala. Daje soli koje su različito topljive u vodi. Upotrebljava se kao ishodni materijal za dobivanje najvećeg broja platininih(IV) spojeva, te za pripravu platinskih katalizatora na nosačima.

Platinin(VI) fluorid (PtF_6) tamnocrvene boje, lako hlapljiv spoj jakog oksidacijskog djelovanja. Poznat je kao prvi spoj koji je oksidirao inertni plin Xe. Dobiva se izravnom sintezom iz elemenata, a talište mu je pri 61 °C.

2.3. Paladij

Paladij je sjajan sivobijeli metal, kemijski najbližiji platini. Poznato je šest izotopa paladija: ^{102}Pd , ^{104}Pd , ^{105}Pd , ^{106}Pd , ^{108}Pd , ^{111}Pd , a njihova zastupljenost u prirodi prikazana je u tablici 2. Atomski broj paladija je 46.

Tablica 2: Zastupljenost izotopa paladija u prirodi

Nuklid	^{102}Pd	^{104}Pd	^{105}Pd	^{106}Pd	^{108}Pd	^{111}Pd
Relativna atomska masa	101,91	103,90	104,91	105,90	107,90	109,91
Zastupljenost (%)	1,02	11,14	22,33	27,33	26,46	11,72

Pri sobnoj je temperaturi postojan, a zagrijavanjem na zraku do temperature oko 800 °C prevlači se slojem paladijevog(II) oksida (PdO), koji se na još višim temperaturama raspada. Izlaganjem atmosferi koja sadrži sumpor slabo potamni. Otporan je na djelovanje fluorovodične, fosforne, octene i klorovodične kiseline, a iznad 100 °C, uz prisutnost zraka, reagira s nekima od njih. Nagrizaju ga dušična i sumporna kiselina, željezov(III) klorid (FeCl_3), vlažni klor, brom i jod. Za paladij je karakteristično svojstvo da dobro apsorbira vodik, a kroz ugrižani paladij vodik difundira relativno brzo. U paladiju otopljeni vodik jako je reaktivan što se koristi u organskoj kemiji za raznovrsne redukcije. Paladij u spojevima ima oksidacijski broj +II i +IV, a spojevi u kojima ima oksidacijski broj +II su stabilniji. Stvara velik broj kompleksa i organometalnih spojeva. U nastavku su navedeni važniji spojevi paladija.²³

Poznati su svi dihalogenidi paladija, PdF_2 , PdCl_2 , PdBr_2 i PdI_2 . Paladijev klorid, PdCl_2 , upotrebljava se za pripravu drugih paladijevih spojeva, a s alkalijskim kloridima daje kompleksne soli tipa $\text{M}_2[\text{PdCl}_4]$.

Paladijev(II) hidroksid (Pd(OH)_2) otapa se u kiselinama, a kristalizacijom iz nastalih otopina mogu se dobiti odgovarajuće paladijeve(II) soli, poput $\text{Pd(NO}_3)_2$ i $\text{PdSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Paladijev(II) oksid (PdO) crni je prah netopljiv u vodi i kiselinama. Lako se reducira dajući elementarni paladij velike katalitičke aktivnosti.

Tetrakloropaladatna(II) kiselina ($\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$) stabilna je samo u otopini. Dobiva se otapanjem paladija u klorovodičnoj kiselini zasićenoj klorom ili u zlatotopci. Tehnički je najvažniji spoj paladija, a upotrebljava se za dobivanje ostalih spojeva i za pripravu katalizatora.

Heksakloropaladatna(IV) kiselina ($\text{H}_2[\text{PdCl}_6]$) nastaje otapanjem paladija u zlatotopci, a važna je u procesu dobivanja metalnog paladija.²⁴

2.4. Rodij

Rodij je metal srebrnobijele boje i može se lako kovati. Atomski broj je 45, a u prirodi se nalazi samo kao izotop ^{103}Rh . Na sobnoj temperaturi pod svim atmosferskim utjecajima ne gubi metalni sjaj. Zagrijavanjem rodija na površini metala stvara se sloj hlapljivog oksida (RhO_2). Otporan je prema zlatotopci, kiselinama i brojnim rastaljenim metalima kao što su zlato, srebro, živa te kalij i natrij. Nagrizi ga vruća sumporna i bromovodična kiselina, natrijev hipoklorit, halogeni elementi, taljeni disulfati i cijanidi te nitrati i peroksidi alkalijskih metala. Za razliku od iridija i rutenija, rodij se brzo otapa u olovu i bizmutu.²⁴

Rodij u spojevima ima oksidacijske brojeve od $-I$ do $+VI$, a najstabilniji su spojevi u kojima ima oksidacijski broj $+III$. Spojevi rodija u stanju $+VI$, $+V$ i $+IV$ jaki su oksidansi, dok je stanje $+II$ vrlo rijetko. U oksidacijskom stanju $+I$ najčešće tvori kvadratno planarne komplekse s fosfinskim ligandima koji su vrlo aktivni katalizatori (Vilkinsonovi katalizatori). U katalitičkom procesu prelaze u Rh(III) spojeve.

Rodijevi halogenidi uglavnom postoje u oksidacijskom stanju $+III$, no fluoridi postoje i u stanju $+VI$ (crni RhF_6), $+V$ (crveni (RhF_5)₄) i $+IV$ (ljubičasto-crveni RhF_4).

Rodijev(III) bromid (RhBr_3) nastaje izravnom sintezom elemenata.

Rodijev(III) fluorid (RhF_3) je crveni prah netopljiv u vodi i kiselinama.

Rodijev(III) klorid (RhCl_3) netopljiv je u vodi i kiselinama koji s alkalijskim kloridima daje crvene, dobro kristalizirajuće, kompleksne soli tipa $\text{M}_3[\text{RhCl}_6]$.²³

Rodijev(III) hidroksid (Rh(OH)_3) - otapanjem u kiselinama nastaju odgovarajuće soli, a zagrijavanjem na dovoljno visoku temperaturu može se dobiti metalni rodij.

Rodijev(III) oksid (Rh_2O_3) sive je boje i nastaje termičkim razlaganjem rodijevog(III) nitrata.

2.5. Upotreba platine, paladija i rodija

Platina ima široku primjenu. Platina i njene legure koriste se u staklarskoj industriji za dobivanje vrlo čistog stakla. Upotrebljava se kao katalizator u brojnim reakcijama kao što su primjerice reakcije hidrogenacije i dehidrogenacije, izomerizacije, dehidracije, ciklizacije, oksidacije (npr. amonijaka u dušičnu kiselinu) i dobivanja sumporne kiseline kontaktnim postupkom.

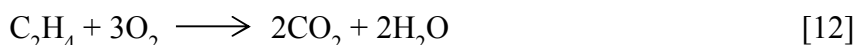
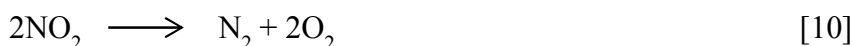
Upotrebljava se i kao katalizator u reakcijama koje služe za povećanje oktanskog broja benzina i različitih drugih goriva. Osim kao katalizator izgaranja, platina se koristi i za uklanjanje štetnih sastojaka nepotpunog izgaranja u automobilskim ispušnim sustavima u obliku katalitičkih pretvornika (konvertera). Velike se količine platine koriste u stomatologiji kao i za izradu raznih medicinskih pomagala i alata te laboratorijskog pribora (lončići, zdjelice, pincete). Služi i za izradu nakita te kao dekorativna prevlaka na predmetima od neplemenitih metala.¹⁸

Paladij ima široku primjenu, te se često upotrebljava i kao zamjena za mnogo skuplju platinu. Koristi se za izradu električnih kontakata, posebno u telefonskim uređajima. Njegove legure upotrebljavaju se za izradu otpornih žica (Pd-Ag), termočlanova (Pd-Pt-Au), nakita (Pd-Ru-Rh) i u stomatologiji.²⁵

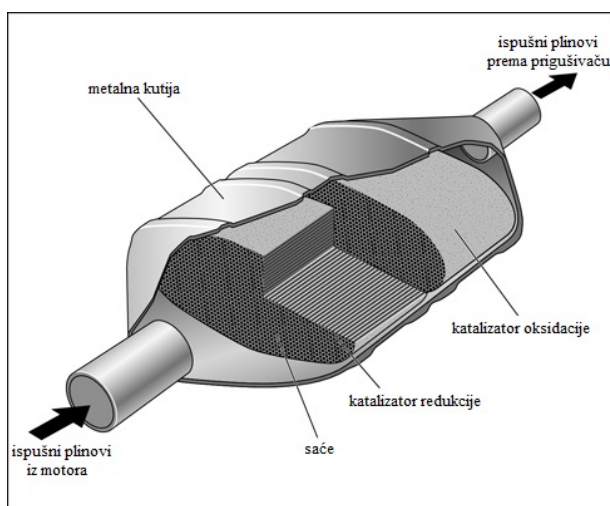
Rodij se uglavnom upotrebljava kao legirajući dodatak platini i paladiju jer im povećava tvrdoću. Takve legure se koriste kao oplata visokotemperaturnih plinskih i električnih laboratorijskih peći te za elektrode za zavarivanja u svemirskoj tehnologiji. Zbog otpornosti na koroziju, dobre vodljivosti i malog prijelaznog otpora koriste se za izradu električnih kontakata i sklopki. Legure koje sadrže 1-10 % rodija koriste se kao katalizatori pri sagorijevanju amonijaka, a legura s iridijem se upotrebljava za proizvodnju termoparova i aparature koje se koriste u oksidirajućoj atmosferi. Rodijeve se legure koriste i u zlatarstvu. Elementarni se rodij koristi za naparivanje ili elektroplatiniranje zrcala raznih optičkih uređaja jer daje vrlo tvrd visokorefleksivan sloj. Rodijev prah je toksičan, a još i više njegove topljive soli. U proizvodnim postrojenjima propisane maksimalne koncentracije rodija i njegovih soli su $0,1 \text{ mg m}^{-3}$, odnosno $0,001 \text{ mg m}^{-3}$ za soli.²⁵

2.5.1. Automobilski katalitički pretvornici

Osim što se platina, paladij i rodij koriste u izradi nakita, poljoprivredi, stomatologiji te kemijskoj, naftnoj i farmaceutskoj industriji, najraširenija primjena im je izrada automobilskih katalitičkih pretvornika koji služe za smanjenje toksičnih ispušnih plinova. Kataliziraju reakcije redukcije dušikovih oksida (Rh, Pt) odnosno oksidacije ugljikovog monoksida i neizgorenih ugljikovodika (Pd, Pt):



Automobilski katalitički pretvornici sastoje se od metalne kutije u kojoj se nalazi sačasti keramički monolit, najčešće kordijerit presvučen platinom, paladijem i/ili rodijem (slika 2).²⁶ Katalizatori s trostrukim djelovanjem (eng. *Three way catalyst*) primjenjuju se za obradu automobilskih ispušnih plinova, a omogućuju oksidaciju ugljikovog(II) oksida (CO) i nesagorenih ugljikovodika pri čemu su očekivani konačni produkti ugljikov(IV) oksid (CO₂) i voda (H₂O) te istovremenu redukciju dušikovih oksida (NO_x, x=1,2) do elementarnog dušika odnosno kisika. No, da bi se ovi procesi mogli odvijati u unutrašnjosti katalizatora, potrebno ga je dovesti na radnu temperaturu (300 - 800 °C).²⁷

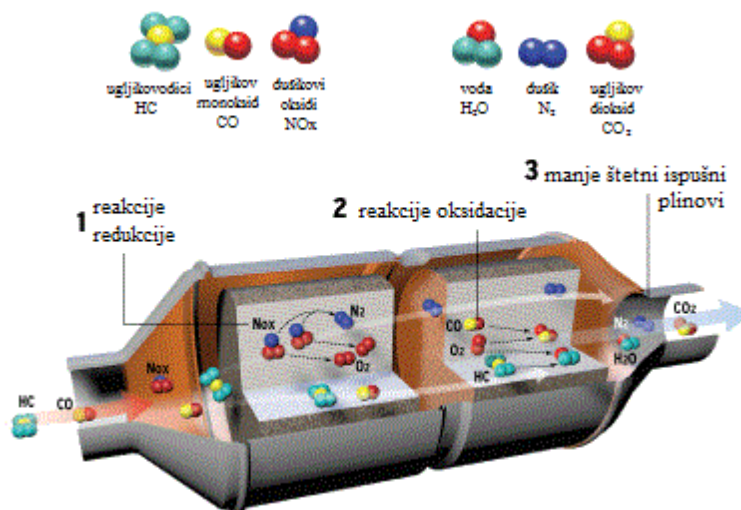


Slika 2. Dijelovi automobilskog katalitičkog pretvornika [preuzeto i prilagođeno prema <http://d2r5da613aq50s.cloudfront.net/wp-content/uploads/130970.image0.jpg>]

Raniji katalizatori bili su s dvostrukim djelovanjem (eng. *Two way catalysts*) ili tzv. oksidacijski katalizatori. To podrazumijeva da su bili sposobni odraditi dva zadatka istovremeno: oksidaciju ugljikovog(II) oksida čime se dobiva ugljikov(IV) oksid te oksidaciju ugljikovodika (nesagoreno i/ili djelomično sagoreno gorivo) čime nastaju ugljikov(IV) oksid i voda. Katalizatori s dvostrukim djelovanjem koristili su se u ranijim benzinskim motorima gdje su ih zamijenili katalizatori s trostrukim djelovanjem, no kod dieselskih motora i danas se koriste upravo katalizatori s dvostrukim djelovanjem odnosno oksidacijski katalizatori.

Pretvornici odnosno katalizatori s trostrukim djelovanjem, imaju dodatnu mogućnost smanjenja emisije dušikovih oksida. Dakle, ovakvi katalizatori pored funkcija koje istovremeno obavljaju katalizatori s dvostrukim djelovanjem reduciraju emisiju dušikovih oksida i prevode ih na dušik i kisik.²⁸

Tijekom rada kroz ulaznu cijev pretvornika ulaze vrući, onečišćeni, toksični dimni plinovi motora, prolaze kroz saće na kojima se nalazi sloj katalizatora koji smanjuje energiju aktivacije i time povećava brzinu navedenih kemijskih reakcija. Međutim, s vremenom dolazi do trošenja katalizatora te oni, zajedno s ispušnim plinovima, dospijevaju u okoliš (slika 3).²⁹



Slika 3. Prikaz prolaska ispušnih plinova kroz automobilski pretvornik [prilagođeno prema <http://carcare.sg/resources/wp-content/uploads/2016/02/ncvv5z-catalyticconverter.gif>]

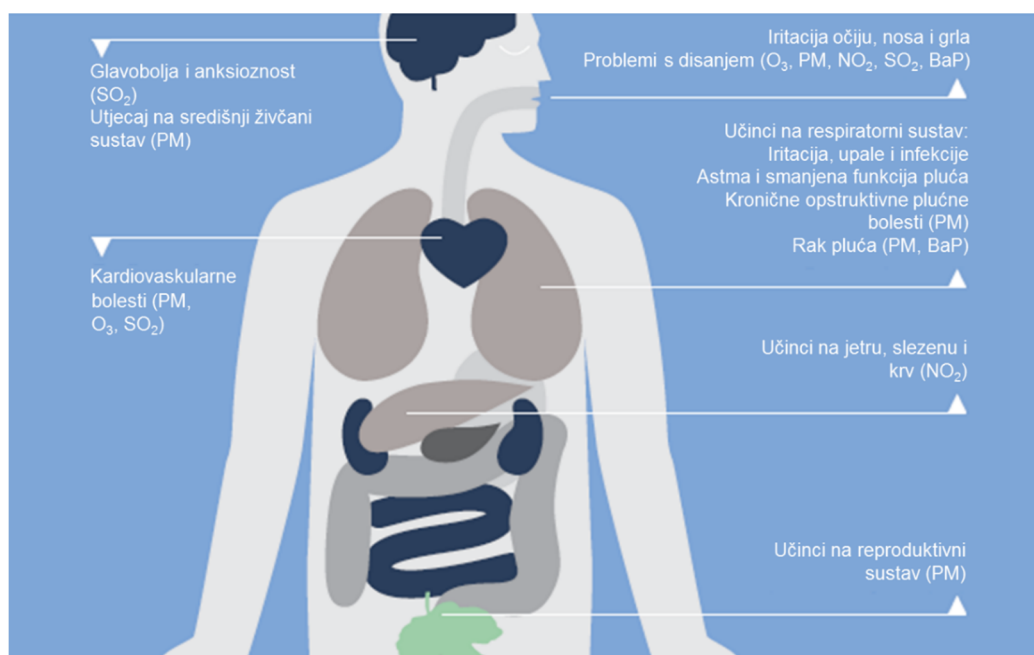
2.6. Elementi platinske skupine (PGE) u zraku

2.6.1. Lebdeće čestice (aerosoli)

Platina, paladij i rodij u zraku su prisutni vezani na lebdeće čestice. Lebdeće čestice (eng. *Particulate Matter*, PM) složena su smjesa različitih organskih i anorganskih spojeva suspendiranih u zraku, nepravilnog su oblika i međusobno se razlikuju po veličini, gustoći i porijeklu. Izvori lebdećih čestica mogu biti prirodni (vulkanske erupcije, prašina nanosena vjetrom, raspršena morska sol, emisija hlapljivih organskih spojeva iz biljaka, procesi izgaranja poput šumskih požara) i antropogeni (promet, industrija, izgaranje fosilnih goriva za proizvodnju električne energije, kućanstva, poljoprivreda). Kemijski sastav lebdećih čestica ovisi o mjestu uzorkovanja, udaljenosti od izvora onečišćenja, meteorološkim uvjetima u zraku, prisutnim plinovitim onečišćenjima, oksidansima i drugim čimbenicima. Fizikalna i kemijska svojstva lebdećih čestica utječu na njihovo ponašanje u zraku, procese taloženja i uklanjanja iz zraka te na njihovu raspodjelu i transport. Primarne čestice su one koje se emitiraju izravno iz izvora, dok sekundarne nastaju u atmosferi iz plinovitih prekursora poput sumporovog(IV) oksida (SO_2), dušikovog(IV) oksida (NO_2), amonijaka (NH_3) i hlapljivih organskih spojeva.³⁰

Definiran je ekvivalentni aerodinamički promjer čestice (da bi se lebdeće čestice mogle lakše promatrati) kao promjer kugle gustoće 1 g/cm^3 koja ima istu gravitacijsku brzinu taloženja kao promatrana čestica, a prema kojem se lebdeće čestice klasificiraju u frakcije. Frakcija lebdećih čestica PM_{10} naziva se i torakalna ili inhalabilna frakcija te podrazumijeva lebdeće čestice aerodinamičkog promjera manjeg od $10 \text{ }\mu\text{m}$, frakcija $\text{PM}_{2,5}$ naziva se i respirabilna, a sadrži čestice aerodinamičkog promjera manjeg od $2,5 \text{ }\mu\text{m}$, dok frakcija PM_1 sadrži čestice aerodinamičkog promjera manjeg od $1 \text{ }\mu\text{m}$.³⁰

Navedene frakcije lebdećih čestica se učestalo istražuju zbog štetnih učinaka na zdravlje ljudi, a povezuju se prvenstveno sa srčanim i plućnim oboljenjima (slika 4).^{31,32,33,34} Glavne komponente lebdećih čestica su metali, organski spojevi, materijali biološkog porijekla, ioni, adsorbirani plinovi i ugljik.



Slika 4. Nepovoljni učinci onečišćenja zraka na ljudsko zdravlje [prilagođeno prema Signals 2013, European Environmental Agency, www.eea.europa.eu/publications/eea-signals-2013/download]

Prva mjerenja onečišćenja zraka lebdećim česticama obuhvaćala su mjerenja crnog dima optičkom refleksijom zacrnjenja filtera kroz koji je prošao određeni volumen zraka. U Zagrebu se ta mjerenja kontinuirano provode od šezdesetih godina dvadesetog stoljeća. Sedamdesetih godina prošlog stoljeća počinje uzorkovanje ukupnih lebdećih čestica u zraku Zagreba te određivanja njihovog kemijskog sastava, pa tako i sadržaja teških metala, olova, željeza, bakra, kadmija i cinka.^{5,6,7} Kako se čestice veličine 30 - 70 μm zadržavaju vrlo kratko u zraku, brzo se talože te ne ulaze u dišne putove, nego se zadržavaju u sluznici nosa, mjerenja su se usmjerila na čestice manjeg aerodinamičkog promjera. Također, brojna epidemiološka istraživanja pokazala su bolju povezanost lebdećih čestica manjih aerodinamičkih promjera i štetnih učinaka na zdravlje ljudi.^{32,33}

Ocjena kvalitete zraka u Hrvatskoj provodi se na temelju zakona o zaštiti zraka (Narodne novine 130/11 i 47/14).

Prema razinama onečišćenosti, s obzirom na propisane granične vrijednosti (GV), ciljne vrijednosti (CV) i ciljne vrijednosti za prizemni ozon, utvrđuju se sljedeće kategorije kvalitete zraka:

I kategorija - čist ili neznatno onečišćeni zrak: nisu prekoračene granične vrijednosti, ciljne vrijednosti i ciljne vrijednosti za prizemni ozon;

II kategorija - onečišćen zrak: prekoračene su granične vrijednosti, ciljne vrijednosti i ciljne vrijednosti za prizemni ozon.

Prema Zakonu o zaštiti zraka kategorije kvalitete zraka utvrđuju se za svaku onečišćujuću tvar posebno i odnose se na zaštitu zdravlja ljudi, kvalitetu življenja, zaštitu vegetacije i ekosustava. Kategorije kvalitete zraka utvrđuju se jedanput godišnje za proteklu kalendarsku godinu. Granične vrijednosti i ciljne vrijednosti propisane su Uredbom o razinama onečišćujućih tvari u zraku (Narodne novine 117/12).

U tablicama 3 i 4 prikazane su GV i CV za lebdeće čestice i njihov sastav. Za metale je propisana samo obaveza praćenja olova, kadmija nikla i arsena u frakciji lebdećih čestica PM_{10} .

Tablica 3. Granične vrijednosti koncentracija onečišćujućih tvari u zraku s obzirom na zaštitu zdravlja ljudi

Onečišćujuća tvar	Vrijeme usrednjavanja	Razina granične vrijednosti (GV)	Učestalost dozvoljenih prekoračenja
PM_{10}	24 sata	$50 \mu\text{g m}^{-3}$	GV ne smije biti prekoračena više od 35 puta tijekom kalendarske godine
	Kalendarska godina	$40 \mu\text{g m}^{-3}$	—
Olovo (Pb) u PM_{10}	Kalendarska godina	$0,5 \mu\text{g m}^{-3}$	—

Tablica 4. Ciljne vrijednosti za arsen, kadmij, nikal i benzo(a)piren s obzirom na zaštitu zdravlja ljudi

Onečišćujuća tvar	Vrijeme usrednjavanja	Ciljna vrijednost (CV)
$PM_{2,5}$	Kalendarska godina	$25 \mu\text{g m}^{-3}$
Arsen (As) u PM_{10}	Kalendarska godina	6 ng m^{-3}
Kadmij (Cd) u PM_{10}	Kalendarska godina	5 ng m^{-3}
Nikal (Ni) u PM_{10}	Kalendarska godina	20 ng m^{-3}
Benzo(a)piren u PM_{10}	Kalendarska godina	1 ng m^{-3}

2.6.2. Metali u lebdećim česticama

Metali su komponente vezane na čestice koje su povezane s toksičnošću lebdećih čestica. Olovo je prisutno u atmosferi u različitim koncentracijama, a otkad se koristi bezolovni benzin smanjena je njegova koncentracije u zraku i krvi djece.³⁴ Arsen djeluje toksično na one organe koji su direktno povezani s njegovom apsorpcijom, akumulacijom i odstranjivanjem iz organizma, a prirodna ili profesionalna izloženost inhalaciji arsena uzrokuje različite respiratorne i plućne smjetnje.³⁵ Dim cigarete je izvor izravnog taloženja metala u tkivo pluća, jer metali nisu biorazgradivi i zadržavaju se u tkivu dugi period vremena. Krom, kadmij i nikal spominju se kao karcinogeni i genotoksični metali zbog promijenjenog kapaciteta popravljavanja DNA uslijed posljedica oksidativnog stresa. Cink i vanadij su također povezani s upalama i oštećenjima tkiva uslijed posljedica oksidativnog stresa. Cerij i lantan su također nađeni u dimu duhana te mogu proizvesti upale i granulomatozu plućnog tkiva.³⁶

U tablici 5 navedene su prosječne godišnje koncentracije platine, paladija i rodija u lebdećim česticama na nekim lokacijama u svijetu. Istraživanja su većinom provedena u PM₁₀ frakciji, a manji broj autora određivao je navedene elemente i u PM_{2,5} frakciji lebdećih čestica. Navedena su istraživanja provedena na lokacijama s većom opterećenosti prometom u nekim gradovima u svijetu kao što su: Göteborg, Švedska,¹⁶ Rim, Italija,³⁷ Mexico City, Meksiko,¹⁰ Buenos Aires, Argentina³⁸, Frankfurt kao i ona s ruralnim lokacijama u Njemačkoj³⁹.

Prosječne godišnje koncentracije pronađene u lebdećim česticama, u PM₁₀ frakciji, na urbanim lokacijama opterećenim prometom u Frankfurtu (Njemačka) za 2008. i 2009. godinu iznose redom 12,4 pg m⁻³, 43,9 pg m⁻³ i 3,2 pg m⁻³ za Pt, Pd i Rh dok su na ruralnoj pozadinskoj postaji (Neuglobsow, Njemačka) u istom razdoblju bile značajno manje i to redom 1,9 pg m⁻³, 2,6 pg m⁻³ i 0,3 pg m⁻³ za Pt, Pd i Rh. F. Zereini i suradnici³⁹ određivali su i koncentracije Pt, Pd i Rh u manjim frakcijama lebdećih čestica (PM_{2,5} i PM₁).

Iako su koncentracije manje u ruralnim područjima - one su mjerljive, što ukazuje na to da se lebdeće čestice, a s njima i PGE mogu prenositi da veće udaljenosti. Tome u prilog govori i pronalazak elemenata platinske skupine na višim nadmorskim razinama i daleko od prometnica s visokom razinom prometa, npr. na Grenlandu i Alpama.^{14,40}

Tablica 5. Prosječne godišnje koncentracije metala platinske skupine u različitim frakcijama lebdećih čestica

Grad, godina uzorkovanja	vrsta mjerne postaje	$\gamma(\text{Pt}) / \text{pg m}^{-3}$		$\gamma(\text{Pd}) / \text{pg m}^{-3}$		$\gamma(\text{Rh}) / \text{pg m}^{-3}$	
		PM ₁₀	PM _{2,5}	PM ₁₀	PM _{2,5}	PM ₁₀	PM _{2,5}
Frankfurt, 1988. – 1998.	prometna	0,9 - 246	–	–	–	0,2 - 15	-
Göteborg, 1999.	prometna (V)	14,1	5,4	4,9	1,5	2,9	1,6
	prometna (M)	2,1	2,7	1,8	1,4	0,6	0,5
Rim, 1999./2000.	urbana	8,1	–	42,7	–	2,2	–
	prometna	8,6	–	54,9	–	3,0	–
Frankfurt, 2001./2002.	urbana, prometna	23	–	15	–	4	–
	urbana	6	–	6	–	1	–
	ruralna	5	–	3	–	1	–
Beč, 2002.	urbana, prometna	4,3	–	2,6	–	0,4	–
Boston, 2002./2003.	prometna (V)	9,4	–	11,0	–	2,2	–
	prometna (M)	6,2	–	7,1	–	1,3	–
Meksiko, 2003.	prometna	9,3	–	11,0	–	3,2	–
Peking, 2007.	prometna	21,8	–	–	–	7,44	–
Guangzou, 2007.	prometna	10,9	–	–	–	4,68	–
Frankfurt, 2008./2009.	urbana, prometna	12,4	9,4	43,9	16,1	3,2	1,8
Deuselbach, 2008./2009.	ruralna	2,0	–	2,1	–	1,2	–
Neuglobsow, 2008./2009.	ruralna	1,9	–	2,6	–	0,3	–

V - veća gustoća prometa

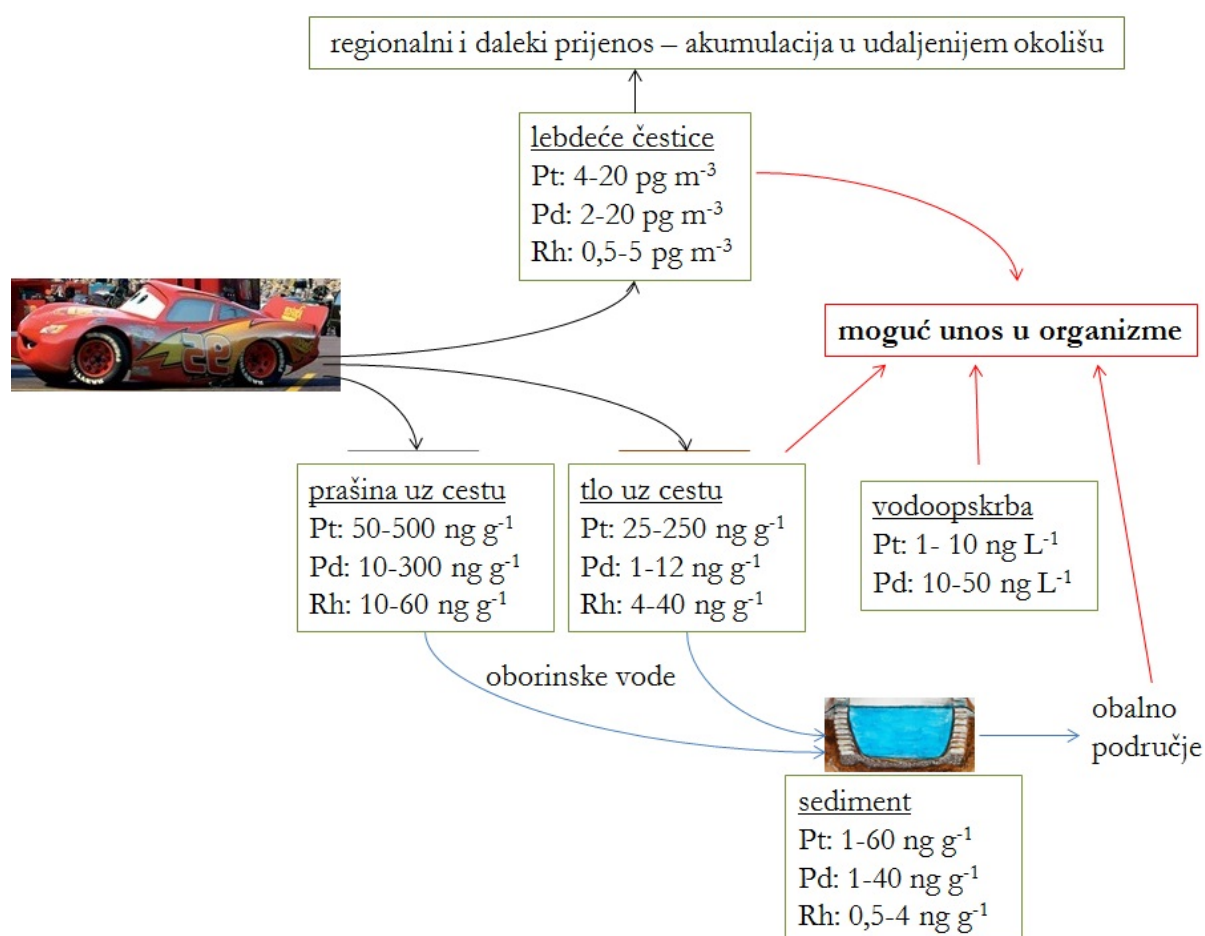
M - manja gustoća prometa

2.7. PGE u ostalim sastavnicama okoliša

W. Yayun i L. Xiaozehng¹⁷ opisali su biodostupnost platine, paladija i rodija u okolišu i moguće putove unosa u organizam (slika 6). Osim lebdećih čestica, elementi platinske skupine su nađeni i u prašini i tlu uz cestu koji zatim oborinskim vodama dolaze do površinskih voda i sedimenta te do obalnog područja.

Dosadašnja istraživanja vezana uz razine platinske skupine elemenata u okolišu obuhvatila su vodu,⁴¹ tlo,^{42,43} biljke,^{43,44,45} prašinu uz cestu,^{45,46} kanalizacijski mulj^{46,47} i školjke^{48,49}. Svi autori došli su do zaključka da se paladij bioakumulira u puno većoj mjeri od ostalih platinskih metala. K. Kümmerer i suradnici⁵⁰ analizirali su platinu u kanalizacijskom otpadu bolnica i bolničkih odjeljenja, a rezultati koje su dobili ukazali su na to da kanalizacijski otpad nije najvažniji izvor platine u okolišu, u usporedbi s emisijama platine iz drugih izvora, ali da njegov utjecaj ne smije biti zanemaren.

Glavni putovi unosa metala platinske skupine u ljudski organizam su inhalacijom finih čestica (na koje su PGE vezani), preko kože i unosom hrane/vode.



Slika 6. Biodostupnost platine, paladija i rodija u okolišu [prilagođeno prema W. Yayun i L. Xiaozehng]

2.8. Toksičnost platine, paladija i rodija

Dugo se smatralo da su zdravstveni rizici povezani s izloženosti elementima platinske skupine iz okoliša minimalni. Međutim, novije studije njihove toksičnosti, s obzirom na bioraspostranjenost i koncentracije navedenih elemenata u okolišu i biološki važnim medijima, pokazuju da izloženost tim metalima iz okoliša doista može predstavljati potencijalni rizik za zdravlje ljudi uzrokujući astmu, alergije te druge ozbiljne zdravstvene probleme.³⁸

Većinom su dostupni podaci o toksičnosti Pt i upotrebi u kemoterapiji, a za ostale metale, akutni toksični efekti ovise o specijaciji metala, pri čemu su topljivi spojevi ujedno i najtoksičniji.³⁸

Provedeno je istraživanje o izloženosti radnika u tvornici za proizvodnju i recikliranje metala platinske skupine. S obzirom da je tvornica podijeljena u nekoliko odjela: odjel za pripremu otopina PGE, odjel za dobivanje katalizatora, odjel završnog premazivanja i sušenja te odjel recikliranja starih katalizatora, u svaki je postavljen sakupljač lebdećih čestica, a svaki radnik koji je sudjelovao u istraživanju nosio je osobni sakupljač koji je simulirao disanje i sakupljao lebdeće čestice. Od svakog radnika u istraživanju uzeti su uzorci kose, krvi i urina. F. Petrucci i suradnici⁵¹ su na temelju analize uzoraka uočili nisku prisutnost Rh i Ir u svim odjelima jer se ta dva elementa rijetko koriste u procesu proizvodnje. Također su uočili da radnici zaposleni u odjelu završnog premazivanja i sušenja imaju najveće koncentracije platine, dok oni zaposleni u odjelu recikliranja starih katalizatora sadrže najveću koncentraciju paladija. Važno je naglasiti kako su razlike između odjela s visokim i niskim izloženostima Pt dobro korelirane s razinama Pt nađenim u kosi, krvi i urinu.

Koristeći ljudske limfocite u određivanju toksičnosti PGE, uočeno je da je soli paladija imaju nižu genotoksičnost od soli platine i rodija. Viša genotoksičnost platininih i rodijevih soli je vjerojatno posredovana sa sposobnošću Pt i Rh da induciraju oksidativna oštećenja.¹⁴

U istraživanju izloženosti prometnih policajaca utjecaju platinske skupine elemenata uzorci lebdećih čestica su prikupljeni na 5 različitih mjesta unutar grada Hyderabad, Indija. Krv i urin prikupljeni su od prometnih policajaca koji rade na mjestima uzorkovanja lebdećih čestica.⁵² Dobiven je zanimljiv rezultat, da se svi navedeni metali akumuliraju u ljudskom organizmu. Kronična dugoročna izloženost metalima platinske skupine povećava koncentraciju navedenih metala u ljudskom organizmu. Ispitanici su popunjavali upitnik u kojem su navodili simptome koji su povezani s toksičnim djelovanjem metala platinske skupine, poput dermatitisa, iritacije očiju i problema dišnih putova.

Mnoga otkrića ponašanja metala platinske skupine u okolišu te njihove biodostupnosti navode nas na zaključak da bi navedeni metali mogli uzrokovati potencijalno veće zdravstvene rizike zbog više razloga. Platina, paladij i rodij mogu se lako mobilizirati i otopiti u različitim spojevima često prisutnim u okolišu, čime se povećava njihova biodostupnost. Elementi platinske skupine mogu se transformirati u toksičnije spojeve unosom u organizam, npr. prisutnost klorida u plućima može dovesti do nastajanja odgovarajućih klorokompleksa Pt, Pt i Rh koji mogu opasno oštetiti pluća.⁵³

Značajan udio metala platinske skupine prisutan je u finijim česticama za koje je nađeno da su povezani s različitim bolestima i smrću.¹⁴ Navedeni antropogeni metali imaju sve veći utjecaj na prirodu zbog sve većeg broja automobila opremljenih s katalitičkim pretvornicima.

Informacije o migraciji, akumulaciji, bioučincima PGE još uvijek su rijetke i nedostatne za procjenu zdravstvenog rizika u ljudi te je zbog toga potrebno pratiti koncentracije ovih metala u okolišu.

2.9. Metode određivanja PGE u lebdećim česticama

Određivanje metala platinske skupine zahtijeva visoku osjetljivost, selektivnost i brze analitičke metode, osobito za prepoznavanje i kvantitativno određivanje različitih načina vezanja metala navedene skupine.

Uzorci koji se analiziraju ovim metodama moraju biti u tekućem stanju pa je priprava uzoraka odnosno učinkovita razgradnja lebdećih čestica i njihovo otapanje ključni korak u određivanju navedenih metala.

Za kvantitativno određivanje PGE koriste se tehnike atomske apsorpcijske spektrometrije (AAS)^{41,48,54,55}, atomske emisijske spektrometrije (AES)^{55,56} te spektrometrije masa (MS)^{16,39,43,44,47,57-59}. Kvantitativno određivanje metala navedenim tehnikama provodi se na temelju kalibracijske krivulje dobivene analizom standardnih otopina poznatih koncentracija. Preporuča se da nepoznata koncentracija uzoraka bude unutar raspona koncentracija prvog i zadnjeg mjerenog standarda kao i da matrica pripremljenih standarda bude što sličnija realnom uzorku.

2.9.1 Sakupljanje i priprava uzoraka lebdećih čestica

Uzorci lebdećih čestica sakupljaju se prosisavanjem poznatog volumena zraka na filter papir. Za uzorkovanje lebdećih čestica mogu se koristiti razne vrste filtara kao što su membranski, kvarcni, teflonski, staklena vuna. Izbor filtra ovisi o analitu, uvjetima uzorkovanja (temperatura, vlaga, protok zraka). Uređaj za uzorkovanje lebdećih čestica sastoji se od ulaznog dijela, crpke, mjerilo protoka zraka i ventila za podešavanje protoka zraka. Ulazni dio konstruiran je tako da omogućuje sakupljanje određene frakcije lebdećih čestica na filtru, a inercijalno se izdvajaju iz struje zraka i zaustavljaju na impakcijskoj površini čestice većeg aerodinamičkog promjera od sakupljane frakcije. Protokom zraka, promjerom i brojem mlaznica impaktora određen je aerodinamički promjer lebdećih čestica koje strujom zraka prolaze kraj impakcijske površine i sakupljaju se na filtru. Različiti impaktori za sakupljanje frakcija PM_{10} , $PM_{2,5}$ i PM_1 prikazani su na slici 7.^{60,61}



Slika 7. Impaktori za sakupljanje frakcija PM_{10} , $PM_{2,5}$ i PM_1 [preuzeto s http://www.digitel-ag.com/de/wp-content/uploads/DPM_10_30_00-e1352211295177.jpg i Godec]

C. Puls i suradnici¹⁶ su sakupljali su dnevne uzorke frakcije PM_{10} i $PM_{2,5}$ lebdećih čestica uz volumen zraka $\approx 55 \text{ m}^3$.

F. Zereini i suradnici³⁹ su koristili sakupljače velikog volumena zraka te je uzorkovanje trajalo 48 h za mjernu postaju smještenu uz prometnicu ($\approx 1350 \text{ m}^3$), dok su tjedne uzorke sakupljali na ruralnoj ($\approx 3350 \text{ m}^3$) i pozadinskoj mjernoj postaji ($\approx 4600 \text{ m}^3$).

Tako sakupljeni filtri s lebdećim česticama razgrađuju se kiselinama uz mikrovalnu potpomognutu razgradnju pri visokom tlaku i temperaturi ili termičkom razgradnjom u kiselinama kako bi se preveli u otopinu.

Za razgradnju se koriste razne kiseline ili smjesa kiselina i razni visokotlačni instrumenti. Tako primjerice F. Zereini i suradnici³⁹ su u uzorke dodavali zlatotopku i standard odabranog izotopa metala (visokog postotka čistoće), a da bi se ubrzalo vrijeme pripreme koristili su mikrovalnu razgradnju. Nakon toga uzorci su preneseni u teflonske epruvete uz dodatak fluorovodične kiseline te dušične kiseline i upareni gotovo do suhog. Postupak dodavanja dušične kiseline ponovljen je nekoliko puta kako bi se osigurala potpuna eliminacija fluorida. Preostali uzorak nadopunjen je s 5 % HNO_3 do željenog volumena.

Za određivanje Pt i Rh alikvot pripremljenog uzorka uparen je gotovo do suhog nekoliko puta (svaki put se za ispiranje dodavala HCl) kako bi se eliminirala dušična kiselina. Za izolaciju Pt i Rh korištena je otopina telurija i kositrovog klorida te je tako pripremljena otopina zagrijavana do temperature vrelišta dok nije došlo do sutaloženja Pt i Rh s Te. Tako pripremljeni crni talog je profiltriran te razgrađen u zlatotopci, ponovo uparen gotovo do suhog i nadopunjen u odmjerne tikvici s 0,5 % HNO_3 do željenog volumena.

Za izolaciju i određivanje Pd se koristi drugačija procedura sutaloženja sa živom. U alikvot razgrađenog uzorka dodaje se živin(II) nitrat i mravlja kiselina te se zagrijava na odabranom temperaturnom programu tijekom kojeg se stvara kapljica žive uz sutaloženje Pd. Kapljice se profiltriraju, isperu i zagriju na $300 \text{ }^\circ\text{C}$ kako bi se eliminirala živa. Uzorak se otopi u manjem volumenu koncentrirane HNO_3 te se ponovo nadopuni u odmjerne tikvici s 0,5 % HNO_3 do željenog volumena.³⁹

C. Puls i suradnici¹⁶ su sakupljene uzorke razgradili pomoću mikrovalnog reaktora u otopini klorovodične, dušične i fluorovodične kiseline kojoj su dodani standardi odabranih izotopa Pd i Pt. Otopine su uparene gotovo do suhog te im je dodana zlatotopka. Nakon ponovnog uparavanja i dodatka HCl radi dodatnog uklanjanja fluorida (uz ponavljanje postupka uparavanja) uzorci su razrijeđeni destiliranom vodom do željenog volumena.

2.9.2. Spektrometrijske metode za određivanje elemenata platinske skupine

2.9.2.1. Atomska apsorpcijska spektrometrija (AAS)

Princip rada atomske apsorpcijske spektrometrije zasniva se na pobudi elektrona u vanjskoj ljusci metalnog atoma tj. prijelazu slobodnog elektrona u više energetske stanje, npr. apsorpcijom toplinske energije ili energije zračenja. Energetske razlike ovih prijelaza određene su elektronskom strukturom atoma danog elementa, a energija emitiranog ili apsorbiranog zračenja karakteristična je za element. Apsorpcijom energije atomi se dovode u pobuđeno stanje te se vraćaju u osnovno stanje ponovnom emisijom zračenja iste frekvencije.⁶²

Instrumentacijski sustav za AAS sastoji se od:

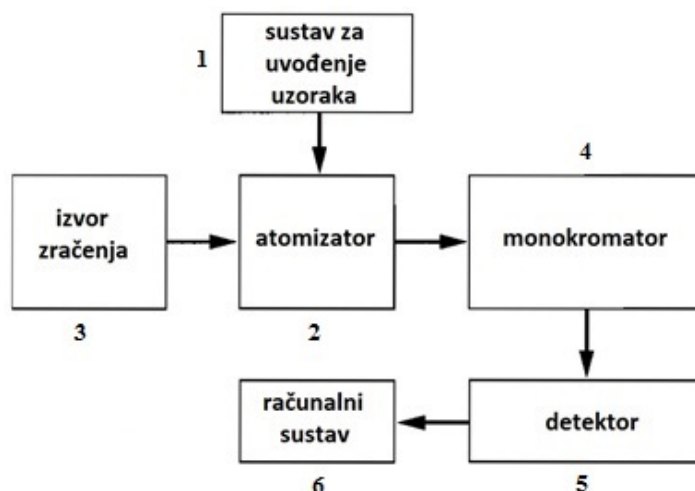
- izvora zračenja (cijevi sa šupljom katodom ili cijevi s bezelektrodnim izbijanjem),
- sustava za uvođenje uzorka,
- atomizatora (sustava koji stvara oblak atoma, plamen ili grafitna peć),
- sustava spektralne selekcije (filtri, monokromatori: optičke mrežice i prizme),
- detekcijskog sustava (fotomultiplikator i dr.),
- računalnog sustava.

Postoje dvije tehnike atomizacije uzoraka: a) plamena AAS (eng. *Flame Atomic Absorption Spectrometry*, FAAS) i elektrotermička AAS ili tehnika grafitne peći (eng. *Graphite Furnace (Electrothermal) Atomic Absorption Spectrometry*, ETAAS ili GFAAS).

a) PLAMENA ATOMSKA APSORPCIJSKA SPEKTROMETRIJA (FAAS)

Plameni atomski apsorpcijski spektrometar sastoji se od šest glavnih komponenti (slika 8). Sustav za uvođenje uzorka (1) usmjerava uzorak do atomizatora (plamen, 2). Uzorak se u plamen uvodi u obliku fine maglice ili aerosola. Plamen se sastoji od oksidansa i goriva, a najčešće se koristi smjesa zraka (oksidans) i acetilena (gorivo). Primarni cilj plamena je disocijacija molekula na atome. Najčešće korišten izvor zračenja (3) je linijski izvor i to cijev sa šupljom katodom (lampa) koja je karakteristična za svaki metal. Glavna uloga monokromatora (4) je izolirati željenu valnu duljinu od drugih valjnih duljina izvora zračenja kao i zračenja koje emitiraju drugi elementi u plamenu. Najrašireniji detekcijski sustav (5) je fotomultiplikator koji detektira pozitivne i negativne ione tako da se kationi usmjeravaju prema negativno, a anioni prema pozitivno nabijenoj dinodi. Nastali sekundarni elektroni

ubrzavaju se prema fosforescentnom zaslonu, gdje se prevode u fotone i detektiraju pomoću fotomultiplikatora. Računalni sustav (6) omogućuje obradu i analizu podataka.



Slika 8. Shematski prikaz atomskog apsorpcijskog spektrometra

Prednosti navedene tehnike u odnosu na GFAAS su robusnost, jednostavnost opreme, kratko vrijeme za mjerenje uzorka i pristupačna cijena, dok su nedostaci relativno visoke granice detekcije i nemogućnosti ostavljanja instrumenta bez nadzora zbog upotrebe toksičnih i zapaljivih plinova.

b) ELEKTROTERMIČKA ATOMSKA APSORPCIJSKA SPEKTROMETRIJA (ETAAS ILI GFAAS)

Atomski apsorpcijski spektrometar s grafitnom peći razlikuje se od plamenog atomskog apsorpcijskog spektrometra samo po atomizatoru koji je ovdje grafitna peć. Grafitna peć se sastoji od tri dijela:

- grafitna kiveta (pomična) - izrađena od grafita velike gustoće, presvučena slojem pirolitičkog grafita,
- grafitne elektrode - spojena na izvor struje velike jakosti (500 A), a malog napona (10 V), što omogućuje mijenjanje snage i temperature tzv. režim zagrijavanja,
- plašta - koji uključuje dvije stjenke između kojih protječe voda za hlađenje jer se kiveta mora brzo ohladiti prije unošenja uzorka - propuhivanjem s Ar ili N₂ zaštićuje se kiveta i uzorak od oksidacije.

U grafitnoj peći uzorak se zagrijava programirano kroz tri faze:

- isparavanje otapala i sušenje (100 °C),
- uklanjanje matrice (300 °C do 600 °C),

3. atomizacija i isparavanje (2000 °C do 3000 °C).

Prednosti tehnike GFAAS su korištenje manje količine uzorka za analizu te granice detekcije koje su 10 do 100 puta manje od granica detekcije tehnike FAAS. Osim toga, tehnika GFAAS ne koristi toksične i zapaljive plinove, može se ostaviti bez nadzora i mogu se analizirati i kruti uzorci. Nedostaci tehnike su duže vrijeme analize zbog mogućnosti mjerenja samo jednog elementa, veće interferencije nego kod analize tehnikom FAAS, kompleksnija instrumentacija koja zahtijeva veće vještine analitičara i zahtjevnije održavanje.⁶²

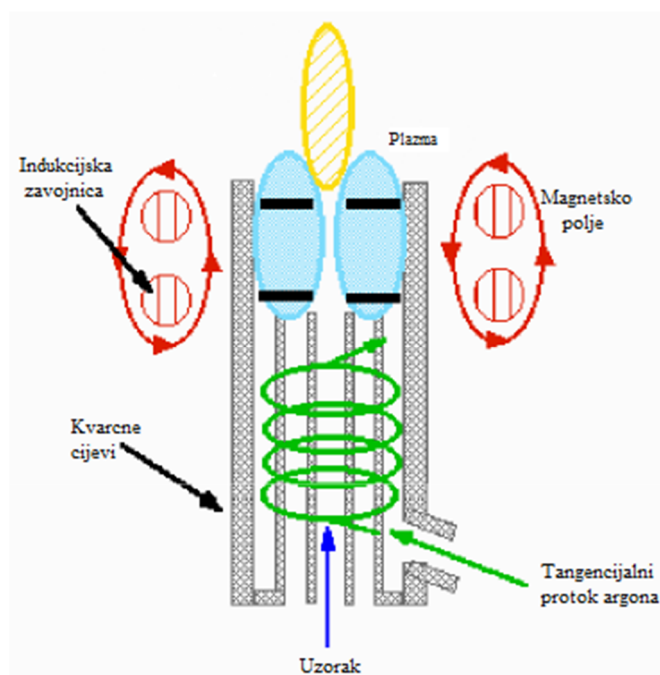
2.9.2.2. Atomska emisijska spektrometrija uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-AES)

Atomska emisijska spektrometrija uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-AES) je tehnika koja se zasniva na principu mjerenja energije zračenja koju emitiraju pobuđeni elektroni pri povratku u osnovno stanje. Svaki element pri povratku u osnovno stanje emitira zračenje određenih valnih duljina, a ICP-AES tehnika od niza valnih duljina izdvaja jednu ili manji broj specifičnih valnih duljina za dani element. Intenzitet energije emitirane pri odabranoj valnoj duljini proporcionalan je koncentraciji elementa u analiziranom uzorku. Određivanjem valnih duljina zračenja koje emitira analizirani uzorak provodi se kvalitativna, a na temelju njihovog intenziteta kvantitativna analiza.

Uzorci se u plazmu uvode u obliku aerosola koristeći raspršivač (nebulizator). Raspršivač proizvodi aerosol koji prolazi kroz komoru za raspršivanje da bi se uklonile velike kapljice i priredio što homogeniji aerosol. Plazma nastaje u plameniku koji se sastoji od tri koncentrične kvarcne cijevi kroz koje struji argon. Vrh plamenika okružuje induksijska zavojnica koja se hladi vodom, a napaja radiofrekvencijskim generatorom. Ionizacija argona u plameniku počinje iskrom iz Tesline zavojnice. Nastali ioni i elektroni dolaze u interakciju s promjenjivim magnetskim poljem nastalim indukcijom zavojnice što uzrokuje zagrijavanje nastale plazme. Temperatura plazme je visoka te mora biti toplinski izolirana od vanjske kvarcne cijevi, a to se postiže tangencijalnim protokom argona oko stijenki cijevi.⁶³

Na slici 9 prikazan je shematski prikaz induktivno spregnute plazme kao izvora elektromagnetskog zračenja.⁶⁴ Prolazom kroz plazmu dolazi do isparavanja, atomizacije, ionizacije i elektronske ekscitacije aerosola. Nakon izlaska iz plazme, uzorak emitira fotone koji su usmjereni kroz tanku ulaznu pukotinu i raspršeni monokromatorom. Nastalo zračenje

mjeri se detektorom koji pretvara optički signal u električni dok elektroničko sučelje pretvara signal u oblik prikladan za mjerenje i spremanje na računalo.⁶³



Slika 9. Shematski prikaz induktivno spregnute plazme [prilagođeno prema <https://www.uam.es/docencia/quimcursos/Scimedia/chemed/spec/atomic/emission/graphics/icp-sche.gif>]

Prednosti tehnike ICP-AES su vrlo niska granica detekcije i širok linearni dinamički raspon detektora, mogućnost određivanja više elemenata istovremeno, manja osjetljivost na kemijske interferencije (veća robustnost), signal je stabilan i ponovljiv, ali veliki broj prijelaznih metala prisutnih kao glavna sastavnica okolišnih matrica može uzrokovati spektralne interferencije prilikom određivanja PGE. Nedostaci su visoki troškovi analize u odnosu na AAS, također uzorci moraju biti u tekućem stanju te spektralne smetnje (mnogo emisijskih linija) koje se mogu uspješno prevladati izborom alternativnih analitičkih linija i/ili odvajanjem matrice.

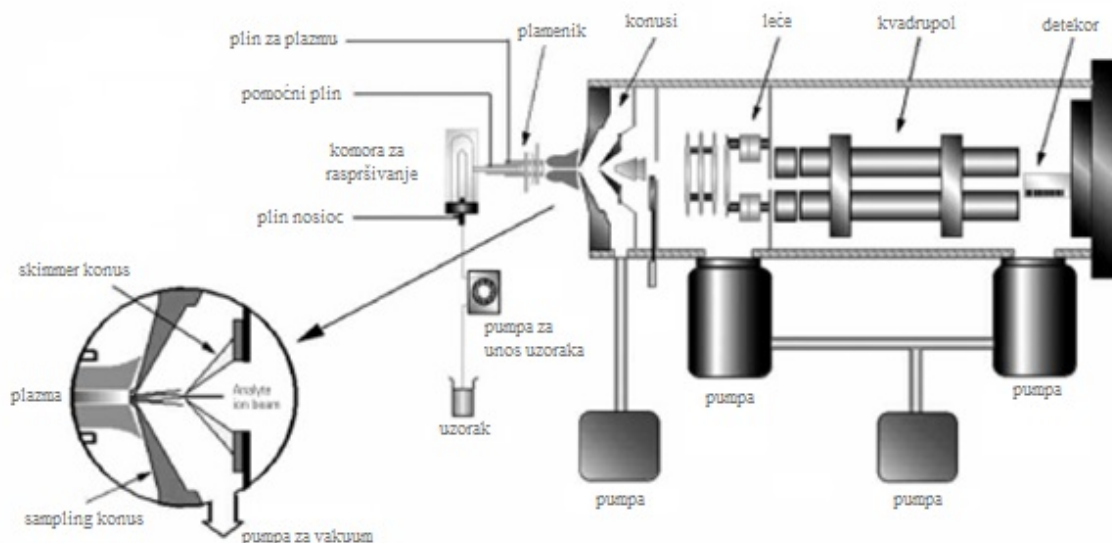
2.9.2.3. Spektrometrija masa uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-MS)

Spektrometrija masa je analitička tehnika u kojoj se molekule analita ioniziraju, nakon čega se nastali ioni u plinskoj fazi razdvajaju i detektiraju prema omjeru mase i naboja (m/z).

Spektrometrija masa uz induktivno spregnutu plazmu zasniva se na činjenici da je ionizacijski potencijal argona (15,8 eV) dovoljno velik da može ionizirati većinu drugih elemenata.

Sustav za uvođenje uzorka u plazmu sličan je kao i kod tehnike ICP-AES. Raspršivač proizvodi aerosol koji prolazi kroz komoru za raspršivanje kako bi se uklonile velike kapljice

i priredio što homogeniji aerosol. Prolazom kroz plazmu dolazi do isparavanja, atomizacije i ionizacije aerosola. Nakon izlaska iz plazme, ioni se odvajaju od plazme kroz mali otvor (najčešće promjera 1 mm) u kvadrupolni analizator masa. Sustav električki nabijenih leća koristi se za fokusiranje zrake iona prije ulaska u analizator masa. Odvajanjem iona u kvadrupolu dolazi se do detekcijskog sustava koji detektira samo ion određenog omjera mase i naboja (slika 10).⁶⁵



Slika 10. Shematski prikaz spektrometra masa uz induktivno spregnutu plazmu [prilagođeno prema *Inductively coupled plasma mass spectrometry, A Primer*, Agilent Technologies]

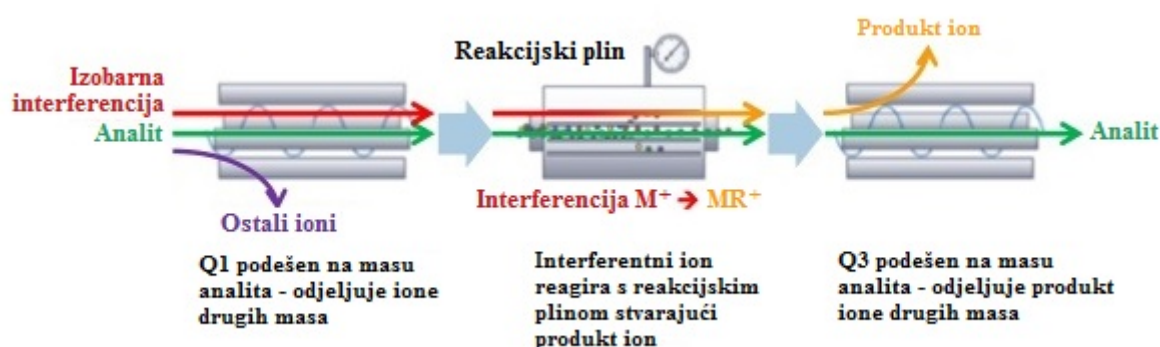
Prije analize potrebno je podesiti parametre spektrometra masa kako bi se postigla najveća osjetljivost i zadovoljavajući omjer oksida i dvostruko nabijenih iona te smanjio utjecaj interferencija.

Metoda ICP-MS je robustna metoda za određivanje više elemenata istovremeno koja može postići potrebnu osjetljivost za kvantitativno određivanje metala platinske skupine u okolišnim matricama. Ipak, određivanje PGE pomoću ove metode je zahtjevan zadatak zbog pojave spektralnih interferencija kao posljedica složenosti matrice. Kako bi se one uklonile, često se prilikom same pripreme uzoraka koriste metode izotopnog razrjeđenja, različite vrste pročišćavanja (kationski i anionski izmjenjivači) kao i laserska ablacija. Ponekad se utjecaj interferencija može ukloniti primjenom posebnih matematičkih jednadžbi koje uključuju korekciju izmjerene vrijednosti oduzimanjem odziva detektora za očekivane interference, pri čemu se u obzir uzima i zastupljenost pojedinog izotopa u prirodi (ne mijenja se prilikom pripreme i analize uzoraka). Danas se molekulske interferencije učinkovito mogu ukloniti uz kolizijske ili dinamičke reakcijske ćelije, gdje kolizijski ili reakcijski plin reagira s

molekulskim interferencijama. U dinamičkoj reakcijskoj ćeliji primjenom reakcijskih plinova (O_2 , H_2 , CH_4 , NH_3) dolazi do različitih kemijskih reakcija (npr. kolizijska disocijacija, prijenos elektrona ili protona) kojima se uspješno uklanjaju molekulske interferencije. U kolizijskoj ćeliji molekulske interferencije se uklanjaju sudaranjem s molekulama inertnog plina, pri čemu dolazi do gubitka dijela kinetičkih interferencija, dok manji ioni analita zadržavaju svoju kinetičku energiju i odvoje se u analizator masa. Prednost kolizijske ćelije očituje se u mogućnosti uklanjanja interferencija, a uvođenje inertnog plina ne uzrokuje dodatne reakcije s matricom i analitom, pa tako ne dolazi do stvaranja novih interferencija.⁶⁶

Na tržištu je odnedavno dostupan i instrument s tri povezana kvadrupola (eng. *Triple Quad*, ICP-QQQ). Prvi i treći su klasični kvadrupoli (Q), dok se na središnji kvadrupol primjenjuje samo izmjenični potencijal i ima funkciju kolizijske odnosno reakcijske ćelije. U njega se pri određenom tlaku uvodi kolizijski ili reakcijski plin.

U prvom kvadrupolu (Q1) odabire se ion određene mase koji u drugom kvadrupolu podliježe koliziji/reakciji s molekulama plina. Ako se radi o inertnom plinu, mogući postojeći izobarni ioni sudaraju se molekulama plina, a novonastali ioni odjeljuju se u trećem kvadrupolu (Q3). Ukoliko se u ćeliju uvodi reaktivni plin, dolazi do reakcije iona i molekula plina, a nastali produkti se detektiraju u trećem kvadrupolu pri željenim masama (slika 11).⁶⁷ Prilikom analize na ICP-QQQ za svaki kvadrupol može se odabrati različita masa iona, ovisno o novonastalom ionu te se takvi prijelazi s početne mase u prvom kvadrupolu do mase određivanja analita u drugom kvadrupolu označuju kao MS/MS prijelaz.



Slika 11. Shematski prikaz rada trostrukog kvadrupola [prilagođeno prema Atomic spectroscopy applications in the contract environmental laboratory, Agilent Technologies]

2.9.2.4. Instrumentalne metode za određivanje PGE u okolišu

B. Gomez i suradnici⁶⁸ koristili su instrument ICP-MS za mjerenje platine, paladija i rodija u lebdećim česticama u zraku uz pomoć matematičkih jednadžbi za njihovo određivanje. Primijenjenom metodom odredili su masene koncentracije platine i rodija, no zaključili su da je za uspješno određivanje masene koncentracije paladija potrebno sakupiti veće količine lebdećih čestica od onih opisanih u radu (protok od $1 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ kroz 24/48 h).

A. Bozlaker i suradnici⁶⁹ su prilikom određivanja metala u frakciji PM_{10} i $\text{PM}_{2,5}$ sakupljenih u podvodnom tunelu s dvije prometne trake koristili instrument ICP MS s dinamičkom reakcijskom ćelijom (eng. *dynamic reaction cell* ICP-MS, DRC-q-ICP-MS). Kao kolizijski plin za uklanjanje izobarnih i molekulskih interferencija korišten je amonijak. Osim u samom tunelu, uzorci su sakupljeni i u zgradi s ventilatorima (koji služe za smanjenje ugljikovog monoksida u tunelu) koja se nalazi izvan tunela. Autori su došli do zaključka da je glavni izvor platine, paladija i rodija emisija čestica kazalatora iz osobnih automobila koji kao pogonskogorivo koriste benzin.

F. Zereini i suradnici³⁹, prilikom određivanja platine, paladij i rodija, koristili su instrument ICP-MS s kvadrupolnim analizatorom uz upotrebu izotopnog razrjeđenja za točniju kvantitativnu analizu navedenih metala (eng. *isotope dillution*, ID-ICP-Q-MS). Rezultati su pokazali značajno veće vrijednosti platine, paladija i rodija u urbanim sredinama, ali zbog temperaturnih inverzija zračnih masa povećane vrijednosti navedenih metala mogu se naći i u ruralnim sredinama.

M. D. Hays i suradnici⁵⁹ te C. Puls i suradnici¹⁶ koristili su magnetski sektorski spektrometar masa (visoke rezolucije) uz induktivno spregnutu plazmu (eng. *sector field* ICP-MS, SF-ICP-MS) za određivanje platine, paladija i rodija u lebdećim česticama u zraku. Kako bi dobili što bolji omjer danog metala i njegovog oksida prilikom mjerenja, C. Puls i suradnici¹⁶ koristili su membranski desolvacijski sistem opremljen s PFA (perfluoroalkoksi alkan) raspršivačem i PFA komorom za raspršivanje koja je tijekom mjerenja bila pri 70°C . Uklanjanjem otapala na 160°C uz pomoć desolvacijske membrane postignut je omjer danog metala i njegovog oksida manji od 0,2 %. Kvantitativna analiza elemenata provedena je izotopnim razrjeđenjem kako bi se smanjila mogućnost gubitka analita uslijed dugotrajnog postupka pripreve uzoraka. S. Rauch i suradnici⁵³ koristili su metodu prekoncentracije elemenata PGE žarenjem s niklovim sulfidom (NiS), nakon čega su dobiveni uzorci analizirani spektrometrom masa uz induktivno spregnutu plazmu s magnetskim sektorskim analizatorom.

Najčešće primjenjivana tehnika određivanja elemenata platinske skupine u ostalim sastavnicama okoliša je masena spektrometrija uz induktivno spregnutu plazmu uz različite metode pripreme uzoraka za analizu. C. L. S. Wiseman i suradnici⁷⁰ određivali su platinu, paladij i rodij u tlu u blizini prometnica korištenjem mokre razgradnje mikrovalovima te izotopnog razrjeđenja. Y. Liu i suradnici⁷¹ analizirali su platinu, paladij i rodij u padalinama (kiša i snijeg) tijekom 2012. godine. Rezultati su pokazali više koncentracije platine i paladija u zimskom periodu godine, a u proljeće odnosno ljeto uočene su više koncentracije rodija.

S. Pan i suradnici⁴³ koristili su metodu prekoncentracije Pt, Pd i Rh žarenjem s NiS te analizu navedenih metala u tlu i lišću sakupljenim u blizini prometnice. M. T. Jackson i suradnici⁴⁷ određivali su elemente platinske skupine u kanalizacijskom mulju i kanalizacijskom prahu dobivenom u spalionici otpada. Uzorke su prekoncentrirali žarenjem s NiS odnosno s Pb te analizirali na spektrometru masa uz induktivno spregnutu plazmu. T. T. N. Spada i suradnici⁵⁷ analizirali su uzorke tunelske prašine i prašine uz cestu tehnikom DRC-q-ICP-MS uz prethodnu mikrovalnu razgradnju uzoraka.

M. Motelica-Heino i suradnici⁴⁶ određivali su elemente platinske skupine u sedimentu s ceste koristeći ICP-MS s laserskom ablacijom (eng. *laser ablation* ICP-MS, LA-ICP-MS). LA-ICP-MS je vezana analitička tehnika u kojoj laserska zraka služi kao sonda za uzorkovanje, a ICP-MS instrument kao detektor te tako omogućava direktnu analizu elemenata u tragovima u čvrstim materijalima i brzu karakterizaciju uzoraka okoliša.⁷²

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Reagensi i kemikalije

Dušična kiselina, HNO_3 , p.a., $w = 65\%$, Merck

Klorovodična kiselina, HCl , p.a., $w = 37\%$, Merck

Otopina za ugađanje uvjeta analize ($10\text{ }\mu\text{g/L}$ Ce, Co, Li, Tl, Y), Agilent Technologies

Vodikov peroksid, H_2O_2 , p.a., $w = 30\%$, Kemika

Sumporna kiselina, H_2SO_4 , p.a., $w = 96\%$, Merck

Fluorovodična kiselina, HF , p.a., $w = 48\%$, Kemika

Dowex 50WX8 (protonski oblik), Sigma-Aldrich

Jednoelementne otopine standarda spektralne čistoće za ICP izvore:

Pt, 1000 mg/L, SCP SCience

Pd, 1000 mg/L, SCP SCience

Rh, 1000 mg/L, SCP SCience

In, 1000 mg/L, SCP SCience

V, 1000 mg/L, SCP Science

Mn, 1000 mg/L, SCP Science

Ni, 1000 mg/L, SCP SCience

Fe, 1000 mg/L, SCP SCience

Cu, 1000 mg/L, SCP SCience

Zn, 1000 mg/L, SCP SCience

As, 1000 mg/L, SCP SCience

Cd, 1000 mg/L, SCP SCience

Pb, 1000 mg/L, SCP Science

Sc, 1000 mg/L, SCP Science

Ge, 1000 mg/L, SCP Science

Lu, 1000 mg/L, SCP Science

Bi, 1000 mg/L, SCP SCience

Certificirani referentni materijali:

- Certificirani referentni materijal BCR 723 (*Road dust*), IRMM, Belgija
- Standardni referentni materijal NIST 1648a (*Urban dust*), NIST, SAD
- Certificirani referentni materijal ERM CZ 120 (*Fine dust - PM₁₀ like*), IRMM, Belgija
- Standardni referentni materijal SRM 2709 (*San Joaquin Soil*), NIST, SAD
- Standardni referentni materijal SRM 1571 (*Orchard leaves*), NIST, SAD
- PT-SL1, metali u tragovima u mulju.

3.2. Instrumenti

3.2.1. Spektrometar masa uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-MS)

Za analizu uzoraka korišten je spektrometar masa uz induktivno spregnutu plazmu (7500cx, Agilent Technologies) opremljen uređajem za automatsko unošenje uzoraka, raspršivačem (*Micromist nebulizer*, Glass Expansion, Australija), komorom za raspršenje (*Scott type*), kvarcnim plamenikom, štitom plamenika (*shield plate*), kolizijskom/reakcijskom ćelijom, kvadrupolnim analizatorom masa te elektronskim multiplikatorom kao detektorom.

3.2.2. Uređaj za mikrovalnu razgradnju pod povišenim tlakom i temperaturom

Za mikrovalnu razgradnju pod povišenim tlakom i temperaturom korišten je uređaj UltraCLAVE IV (Milestone, Italija) opremljen kompresorom, teflonskom posudom za osnovnu otopinu volumena 3,5 L, nosačem za 40 epruveta, epruvetama od kvarca volumena 15 mL te perforiranim teflonskim čepovima. Dušik čistoće 5.0 korišten je kao plin za kompresiju.

3.2.3. Uređaj za termičku razgradnju uzoraka

Za termičku razgradnju uzoraka korišten je aluminijski blok Tecator. Opremljen je s peći za automatsko zagrijavanje uzoraka s nosačem za 40 epruveta te sa staklenim epruvetama s plastičnim čepom.

3.2.4.. Ostala oprema i pribor

Prilikom pripreve uzoraka i standarda, osim kvarcnih i staklenih epruveta, korištene su i plastične epruvete od 10 mL sa čepovima (Sardsted) te plastične boce od 30 mL, 125 mL, 500 mL i 1 L (polipropilenske - PP, Kartell). Za pročišćavanje uzoraka korištena je staklena kromatografska kolona (volumen 30 mL, \varnothing 13 mm). Za pohranu uzoraka lebdećih čestica korištene su plastične Petrijeve zdjelice s poklopcem. Za pipetiranje otopina korištene su automatske pipete podesivog volumena od 20-200 μ L, 0,1-1 mL i 1-5 mL. Za određivanje mase lebdećih čestica i gravimetrijsku pripravu standarda te modelnih uzoraka korištena je vaga AX205, razlučivosti 10^{-5} g, Mettler Toledo, SAD.

3.3. Uzorkovanje lebdećih čestica

3.3.1. Pribor i materijali za uzorkovanje

- filtri od kvarcnih vlakana, Pall Life Sciences;
- rezač za filtre promjera 90 mm;
- pinceta presvučena teflonom (teflonska pinceta);
- vaga AX205, razlučivost 10^{-5} g, Mettler Toledo, SAD.

3.3.2. Priprava filtra za uzorkovanje

Pomoću rezača, s nabavnih filtara dimenzija 20,3 x 25,4 cm, izrezani su filtri od kvarcnih vlakana promjera 90 mm, kondicionirani 48 h pri temperaturi 20 ± 1 °C i vlažnosti zraka 48 ± 2 %, zatim vagani, kondicionirani dodatnih 24 h pri navedenim uvjetima te ponovo izvagani. Tako pripremljeni filtri spremljeni su u prethodno označene plastične Petrijeve zdjelice s poklopcem. Isti postupak primijenjen je na filter papire i nakon uzorkovanja. Slijepe probe uzoraka (neizloženi filter papiri) pripravljanje su po istom postupku.

3.3.3. Uređaji za uzorkovanje lebdećih čestica

U Jedinici za higijenu okoline Instituta za medicinska istraživanja i medicinu rada u Zagrebu izrađen je uređaj kojim je provedeno uzorkovanje lebdećih čestica.^{73,74} Uređaj se sastoji od ulaznog dijela, pumpe, ventila za podešavanje protoka zraka te mjerača protoka zraka. Ulazni

dio izrađen je tako da omogućuje sakupljanje lebdećih čestica određenog aerodinamičkog promjera na filter, a lebdeće čestice većih aerodinamičkih promjera inercijalno se izdvajaju iz struje zraka i zaustavljaju na impaktnoj površini. Protok zraka te promjer i broj mlaznica impaktora određuje aerodinamički promjer lebdećih čestica koje strujom zraka prolaze pokraj impaktne površine i sakupljaju se na filtarskom mediju. U ovom radu korišteni su impaktori za odvajanje frakcija lebdećih čestica PM_{10} i $PM_{2,5}$ (slika 7).

Uz mjerilo protoka zraka korišten je i primarni kalibrator protoka (model 4000, *TSI Incorporated*, SAD) za kontrolu i korekciju protoka zraka. Sakupljani su tjedni uzorci lebdećih čestica, a ukupni volumen zraka koji je prošao kroz filter iznosio je $\approx 800 \text{ m}^3$.

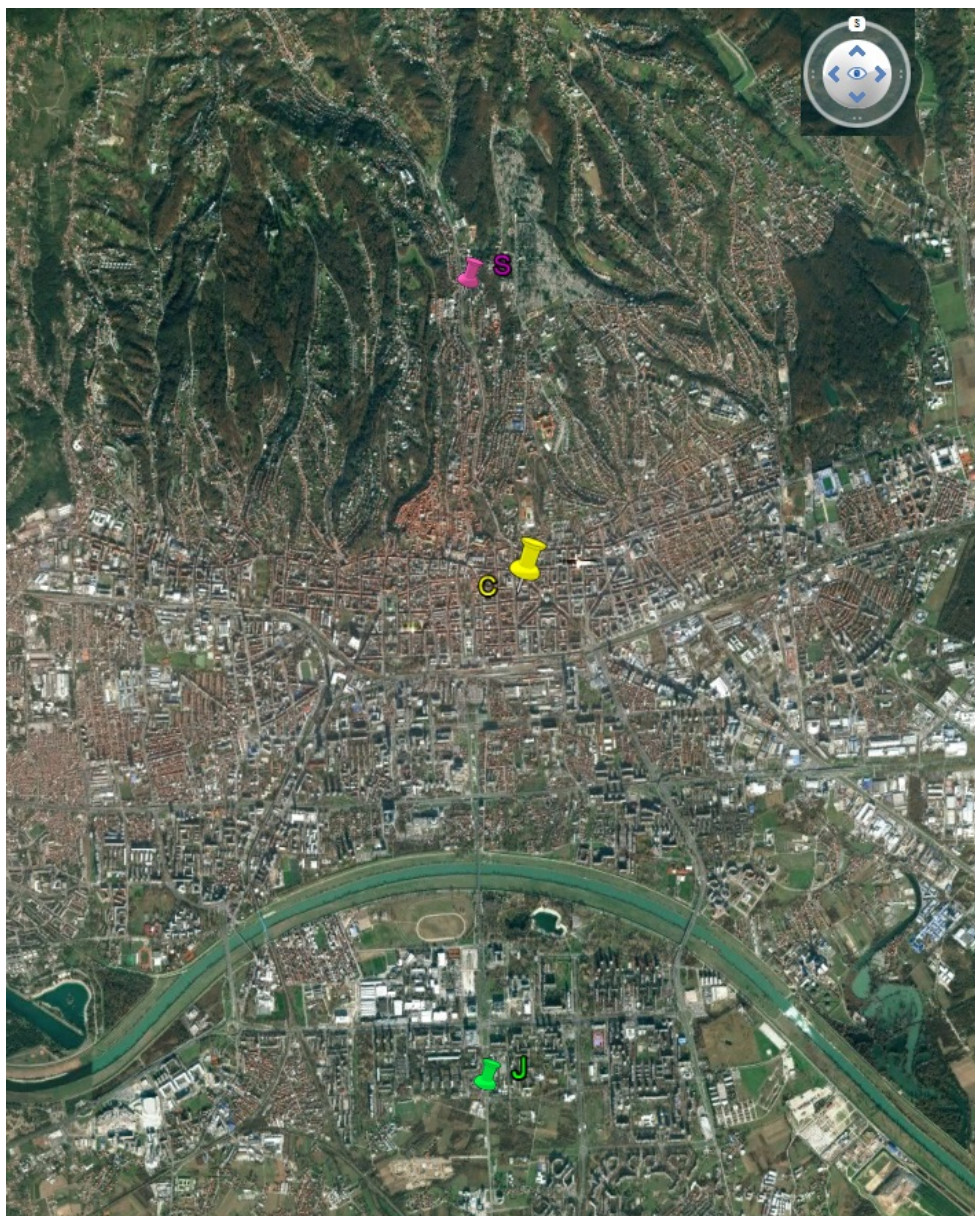
3.3.4. Položaj mjernih postaja i razdoblje uzorkovanja

Uzorci lebdećih čestica aerodinamičkog promjera manjeg od $10 \text{ }\mu\text{m}$ sakupljani su kontinuirano od 27.04.2015. do 06.03.2017. na tri mjerne postaje smještene u različitim dijelovima grada Zagreba.

Lokacije mjernih postaja bile su:

- a) Mjerna postaja Sjever (S) - Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Ksaverska cesta 2.,
- b) Mjerna postaja Centar (C) - Poliklinika za zaštitu djece i mladih grada Zagreba, Đorđićeva 26.,
- c) Mjerna postaja Jug (J) - Dom zdravlja Zagreb - centar, Av. V. Holjevca 22.

Položaj mjernih postaja prikazan je na slici 12.



Slika 12. Položaj mjernih postaja u Zagrebu (S –Sjever, C – Centar, J - Jug)

Na mjernoj postaji Sjever, u razdoblju od 01.02.2016. do 06.03.2017., paralelno s frakcijom PM_{10} uzorkovana je i frakcija $PM_{2,5}$ lebdećih čestica.

3.4. Mjerni postupci

S obzirom da analiza metala spektrometrijom masa uz induktivno spregnutu plazmu zahtijeva prevođenje čvrstih uzoraka u otopinu za pripremu uzoraka korištena je oprema opisana pod 3.2.2. i 3.2.3.

3.4.1. Priprava uzoraka za analizu tehnikom ICP-MS

A) Uzorci pripremljeni za mikrovalnu razgradnju pri povišenom tlaku i temperaturi u epruветama od kvarca (volumena 15 mL) zatvoreni su perforiranim čepom, stavljeni u stalak te uronjeni u osnovnu otopinu pripravljenu od 320 mL destilirane vode, 30 mL vodikovog peroksida ($w = 30 \%$) i 2 mL sumporne kiseline ($w = 96 \%$). Osnovna otopina služi ravnomjernijem provođenju mikrovalova. U tablici 6 prikazane su uvjeti pri kojima je provedena razgradnja uzoraka. Prije početka razgradnje u reaktor je uveden dušik do tlaka od 30 bara. Povećani tlak povećava oksidacijski kapacitet dušične kiseline, sprečava kontaminaciju uzoraka i gubitak analita.

Tablica 6. Postavke programa za mikrovalnu razgradnju pri povišenom tlaku i temperaturi

Korak	t / min	θ / °C	P / W
1	5	80	1000
2	5	130	1000
3	30	240	1000
4	30	20	0

t – vrijeme

θ – zadana temperatura

P – snaga mikrovalnog zračenja

B) Uzorci su pripremljeni u staklenim epruветama (ukupnog volumena 50 mL), zatvoreni plastičnim čepom te stavljeni u nosač peći za termičku razgradnju uzoraka. U tablici 7 prikazane su postavke programa za razgradnju uzoraka.

Tablica 7. Postavke programa za termičku razgradnju uzoraka

Korak	t / min	θ / °C
1	30	60
2	30	70
3	300	80

t – vrijeme

θ – zadana temperatura

3.4.2. Optimiziranje uvjeta rada instrumenta ICP-MS

Prije početka mjerenja provedeno je ugađanje instrumenta da bi se postigla zadovoljavajuća osjetljivost i smanjio utjecaj očekivanih interferencija pri mjerenjima.

Osjetljivost instrumenta ugađa se pri radu bez kolizijske/reakcijske ćelije (eng. *no gas mode*). Pripravi se otopina za ugađanje instrumenta koja sadrži ione Li, Mg, Co, Y, Ce i Tl

koncentracije $1 \mu\text{g L}^{-1}$ te se uvodi u plazmu i prati odziv detektora pri masama 7, 89 i 205 uz integracijsko vrijeme 0,1 s. Udio oksida (omjer masa 156/140) ne smije biti veći od 2 %, dok udio dvostruko nabijenih iona (omjer masa 70/140) ne smije prelaziti 1 %. Da bi se dobila najveća osjetljivost i zadovoljavajući omjer oksida i dvostruko nabijenih iona podešavaju se sljedeći parametri: horizontalna i vertikalna os plamenika, razmak između plamenika i konusa (eng. *sampling depth*), protok plina nosioca i plina za razrjeđenje, brzina okretanja pumpe za unošenje uzoraka te napon na pojedinim lećama. Nakon toga se uključuje sklopka za dovod plina helija i u plazmu se uvodi otopina prethodno navedenih metala u 5 % dušičnoj (v/v) i 0,5 % (v/v) klorovodičnoj kiselini kako bi se podesili uvjeti pri načinu rada s kolizijskom ćelijom (eng. *He mode*). Podešeni parametri prikazani su u tablici 8.

Tablica 8. Uvjeti mjerenja na spektrometru masa uz induktivno spregnutu plazmu

PARAMETAR	VRIJEDNOST
RF snaga / kW	1550
RF <i>matching</i> / V	1,72
Udaljenost plamenika i konusa (<i>sampling depth</i>) / mm	8,0 - 8,5
Protok plina nosioca (<i>carrier gas</i>) / L min^{-1}	1,0 - 1,15
Protok helija / mL min^{-1}	4,5
Protok peristaltičke pumpe / rps	0,07
Temperatura komore za raspršenje / °C	2
Analizirani izotopi	^{195}Pt , ^{105}Pd , ^{103}Rh
Broj mjerenih točaka po signalu	3
Integracijsko vrijeme / s	0,3 za Pd, 0,1 za Pt i Rh
Unutarnji standard	^{115}In
Broj ponovljenih mjerenja	3

3.4.3. Priprava standardnih otopina PGE i ostalih metala

Standardna otopina smjese elemenata PGE pripravljena je gravimetrijski iz jednoelementnih otopina platine, paladija i rodija iz koje su potom pripravljeni radni standardi za kalibracijski pravac. Na isti način pripravljeni su i radni standardi ostalih elemenata.

3.4.4. Priprava otopine unutarnjeg standarda

Iz jednoelementnih standardnih otopina skandija, germanija, indija, lutecija i bizmuta (koncentracije $\approx 1000 \text{ mg L}^{-1}$) pripravljena je otopina koncentracije $\approx 2000 \text{ ng mL}^{-1}$ za svaki navedeni element, koja je korištena kao unutarnji standard te je dodavana u sve uzorke i radne standarde za kalibraciju.

3.4.5. Priprava standardnih otopina Pt, Pd i Rh za preliminarna ispitivanja

Višeelementne radne otopine standarda pripravljene su od jednoelementnih standardnih otopina platine, paladija i rodija uz dodatak smjese otapala različitog omjera dušične (HNO_3) i klorovodične (HCl) kiseline: a) 5 % HNO_3 (v/v), b) 5 % HNO_3 / 1 % HCl (v/v), c) 5 % HNO_3 / 2 % HCl (v/v), d) 5 % HNO_3 / 5 % HCl (v/v) i e) 1% HCl (v/v).

Radne otopine standarda pripravljene su iz smjese jednoelementnih PGE otopina u rasponu koncentracija: 0,02, 0,6, 1,2, 1,8, 2,4 i 3 ng mL^{-1} te su analizirane odmah nakon priprave. Iste otopine analizirane su sljedeći dan, nakon tjedan dana, dva tjedna te jedan i dva mjeseca nakon priprave.

3.4.6. Priprava modelnih uzoraka Pt, Pd i Rh

Pripravljani su modelni uzorci na način da se u epruvetu na neizloženi filter papir (kvarcni i filter od nitrirane celuloze) doda poznata koncentracija standardnih otopina Pt, Pd i Rh, nakon toga 3 mL 25 %-tne otopine HNO_3 te je provedena mikrovalna razgradnja uzoraka pod povišenim tlakom i temperaturom postupkom opisanom pod 3.2.2. Po završetku razgradnje dobivene otopine nadopunjene su vodenom otopinom različitog omjera dušične i klorovodične kiseline. Pripravljani modelni uzorci analizirani su odmah nakon priprave, sljedeći dan, nakon tjedan dana, dva tjedna te jedan i dva mjeseca nakon priprave.

3.4.7. Priprava različitih vrsta filter papira za uzorkovanje PGE u lebdećim česticama u zraku

Istraživanja su uključivala primjenu četiri vrste filter papira s ciljem utvrđivanja njihove prikladnosti za uzorkovanje PGE u lebdećim česticama u zraku. Korišteni su sljedeći filteri:

- filteri od nitrirane celuloze (Sartorius, Goettingen, DE),
- dvije vrste kvarcnih filtera: Whatman (Q), GE Health Life Sciences, UK i Pall Life Sciences (P), NY, USA,

- filtri od staklenih vlakana (Whatman, GE Healthcare Life Sciences, UK).

Pripravljene su laboratorijske slijepe probe: na neizloženi filter papir, \varnothing 90 mm, u epruvetu je dodano 5 mL 25 %-tne otopine HNO_3 i tako pripremljeni uzorci stavljeni su u uređaj za mikrovalnu razgradnju pod povišenim tlakom i temperaturom na način opisan pod 3.4.1.A. Nakon razgradnje u uzorak je dodan 0,1 mL koncentrirane HCl i nadopunjen je do 10 mL destiliranom vodom.

3.4.7.1. Određivanje granice detekcije

Granica detekcije određena je mjerenjem deset neizloženih filtera (laboratorijskih slijepih probi) i izračunata prema formuli:

$$\gamma_{DL} = t_{(n-1, 1-\alpha=0.99)} \times SD \quad \langle 1 \rangle$$

γ_{DL} – granica detekcije, $\mu\text{g mL}^{-1}$

$t_{(n-1, 1-\alpha=0.99)}$ – Studentov faktor za n mjerenja i $p = 0,99$ (dvostrana raspodjela)

SD – standardno odstupanje, $\mu\text{g mL}^{-1}$.

Granica detekcije metode izračunata je množenjem granice detekcije iz jednadžbe $\langle 1 \rangle$ s volumenom otopine u kojoj je pripravljena laboratorijska slijepa proba (10 mL) te dijeljenjem s volumenom zraka tjednog uzorka (800 m^3).

$$\gamma_D = \frac{\gamma_{DL} \times V}{V_Z} \times 10^{-6} \quad \langle 2 \rangle$$

γ_{DL} – granica detekcije, $\mu\text{g mL}^{-1}$

γ_D – granica detekcije metode, pg m^{-3}

V – volumen otopine, mL

V_Z – volumen zraka koji je prošao kroz filter, m^3

3.4.8. Ispitivanje djelotvornosti i ponovljivosti metode

Djelotvornost metode ispitana je na temelju određivanja analitičkog povrata standardnih certificiranih materijala (BCR 723, NIST 1648a, ERM CZ 120, SRM 2709, SRM 1571, PT-SL1) i modelnih uzoraka (pripremljenih postupkom opisanom u poglavlju 3.4.6).

Djelotvornost metode određena je na temelju analitičkog povrata referentnih materijala na temelju formule:

$$P_a = \frac{m_i}{m_t} \times 100 \% \quad \langle 3 \rangle$$

P_a - analitički povrat izražen u %

m_i - izmjerena masa analita, μg

m_t - izračunata teorijska masa analita, μg .

Kod izračuna analitičkog povrata za certificirani referentni materijal BCR 723 za koji postoje certificirane vrijednosti masenih udjela platine, paladija i rodija umjesto masa uvršteni su njihovi maseni udjeli.

Ponovljivost djelotvornosti metode izračunata je na temelju relativnog standardnog odstupanja (RSD) deset uzastopnih mjerenja certificiranih referentnih materijala.

$$\text{RSD} = \frac{\text{SD}}{\gamma_s} \times 100 \% \quad \langle 4 \rangle$$

SD - standardno odstupanje uzastopnih mjerenja masenih koncentracija analita, $\mu\text{g mL}^{-1}$

γ_s - srednja vrijednost masene koncentracije analita, $\mu\text{g mL}^{-1}$.

Iste pristup primijenjen je kod izračuna relativnog standardnog odstupanja mjerenja standarda, kao i modelnih uzoraka iz poglavlja 3.4.6.

3.4.9. Priprava certificiranih referentnih materijala

3.4.9.1 Referentni materijal BCR 723

Certificirani referentni materijal BCR 723 (eng. *road dust*) razgrađen je na dva načina te u pet smjesa otapala različitog omjera dušične i klorovodične kiseline. Odvagano je 5 serija po 10 uzoraka BCR 723 te je u svaku seriju dodana različita smjesa otapala:

- 3 mL 25 % HNO_3 ,
- 3 mL 25 % HNO_3 i 0,5 mL H_2O_2 ,
- 3 mL 25 % HNO_3 i 0,01 mL HF,
- 4,5 mL HNO_3 (konc) i 1,5 mL HCl (konc),
- 5 mL zlatotopke (volumni omjer dušične i klorovodične kiseline 1:3).

Serije uzoraka BCR 723 pod a), b) i c) podvrgnute su mikrovalnoj razgradnji uz povišen tlak i temperaturu opisan u poglavlju 3.4.1.A, dok su one navedene pod d) i e) termički razgrađene kao što je opisano pod 3.4.1.B. Po završetku oba postupka uzorci su nadopunjeni destiliranom vodom do 10 mL.

Uzorci pripremljeni na način opisan u 3.4.9.1 pod e) pročišćeni su na kationskom izmjenjivaču. U staklenu kromatografsku kolonu stavljeno je ≈ 2 g kationskog izmjenjivača (Dowex), koji je zatim ispran otopinom klorovodične kiseline te je propušten 1 mL uzorka. Uzorak je ispiran s kolone brzinom od 1 mL u minuti. Svaki uzorak ispiran je s tri otopine s različitim postocima klorovodične kiseline (10 %, 5 % i 1 % HCl (v/v)).

3.4.9.2. Referentni materijali NIST 1648a i ERM CZ 120

Deset uzoraka svakog certificiranog referentnog materijala pripravljeno je vaganjem približno 5 mg praškaste krutine na koju je dodana poznata koncentracija standarda platine, paladija i rodija (koncentracija u otopini ≈ 10 ng mL⁻¹) i 3 mL 25 % HNO₃. Uzorci su razgrađeni u uređaju UltraCLAVE postupkom opisanim pod 3.4.1.A) te nadopunjeni destiliranom vodom do 10 mL. Tako pripremljeni uzorci pročišćeni su na kationskom izmjenjivaču uz ispiranje s 1 %-tnom otopinom klorovodične kiseline (v/v).

3.4.9.3. Referentni materijali SRM 2709, SRM 1571, PT-SL1

Šest uzoraka svakog certificiranog referentnog materijala pripremljeni su vaganjem približno 5 mg praha na koje je dodana poznata koncentracija standarda platine, paladija i rodija (koncentracija u otopini $\approx 0,7$ ng mL⁻¹) i 3 mL 25 % HNO₃. Uzorci su razgrađeni u uređaju UltraCLAVE postupkom opisanim pod 3.4.1.A) te nadopunjeni destiliranom vodom do 10 mL. Tako pripremljeni uzorci pročišćeni su na kationskom izmjenjivaču uz ispiranje s 1 %-tnom otopinom klorovodične kiseline (v/v).

3.4.10. Priprava otopina za ispitivanje linearnosti

Linearnost određivanja elemenata na ICP-MS instrumentu ispitana je izradom kalibracijske krivulje. Standardne otopine priređene su prema 3.4.3.

Na odvage referentnih materijala NIST 1648a i ERM CZ 120 (približno 5 mg) dodana je smjesa standardnih otopina PGE u u rasponu koncentracija: 0,2, 0,4, 0,5, 0,7, i 0,8 ng mL⁻¹ za NIST 1468a i 0,2, 0,3, 0,5, 0,6, i 0,8 ng mL⁻¹ za ERM CZ 120. Smjesa standardnih otopina

PGE pripravljena je pipetiranjem 0,045 mL jednoelementnih radnih otopina platine, paladija i rodija koncentracije $\approx 6 \mu\text{g mL}^{-1}$. Uzorci su razgrađeni na uređaju UltraCLAVE postupkom opisanom pod 3.4.1.A) uz dodatak 3 mL 25 % HNO_3 , a nakon završetka programa otopine su nadopunjene do 10 mL s 2 % HCl .

Na isti način pripravljene su otopine realnih uzoraka: na svaku četvrtinu filtra dodan je određeni volumen smjese standardnih otopina PGE u kalibracijskom rasponu za Pt 0,6 -1,5 ng mL^{-1} , Pd 0,1 -0,3 ng mL^{-1} i Rh 0,02 -0,6 ng mL^{-1} .

Na pročišćene uzorke referentnog materijala BCR 723 (približno 100 mg) pripremljenog na način opisan pod 3.4.9.1. dodana je smjesa standardnih otopina PGE u rasponu koncentracija: 0,15, 0,3, 0,45, i 0,6 ng mL^{-1} za Pt, 0,4, 0,8, 1,2, i 1,6 ng mL^{-1} za Pd i 0,07, 0,15, 0,23, i 0,3 ng mL^{-1} za Rh. Na iste pročišćene uzorke dodana je jednoelementna otopina standarda paladija u rasponu koncentracija: 0,07, 0,15, 0,23, i 0,3 ng mL^{-1} .

3.4.11. Analiza uzoraka BCR 723 na instrumentu ICP-MS QQQ

Deset uzoraka certificiranog referentnog materijala BCR 723 pripremljenih na način opisan u 3.4.9.1 e) i pročišćenih na kationskom izmjenjivaču uz ispiranje s 1 %-tnom klorovodičnom kiselinom (v/v) poslano je na analizu u laboratorij tvrtke Agilent Technologies (5500 Lakeside, Cheshire Royal Buisness Park, Cheshire, United Kingdom).

Za analizu uzoraka korišten je spektrometar masa uz induktivno spregnutu plazmu (8800 ICP-MS QQQ, Agilent Technologies) opremljen uređajem za automatsko unošenje uzoraka, raspršivačem (eng. *Micromist nebulizer*), kvarcnom komorom za raspršenje, kvarcnim plamenikom, štitom plamenika (eng. *shield plate*), trostrukim kvadrupolnim analizatorom masa te elektronskim multiplikatorom kao detektorom. Kao reakcijski plin korišten je amonijak. Automatsko ugađanje instrumenta provedeno je prema parametrima iz tablice 8, osim što je udaljenost plamenika i konusa (eng. *sampling depth*) iznosila 10 mm kod analize na instrumentu ICP-MS QQQ.⁷⁵

Nakon preliminarnih ispitivanja odabrani su mjereni prijelazi analita koji su prikazani u tablici 9.

Tablica 9. MS/MS prijelazi korišteni u analizi uzoraka instrumentom ICP-MS QQQ

Analit	m/z prijelazi [vrsta prijelaza]	Q1	Q2
platina	246 [$^{195}\text{Pt}(\text{NH}_3)_3$]	195	246
	232 [$^{198}\text{Pt}(\text{NH}_3)_3$]	198	232
	249 [$^{198}\text{Pt}(\text{NH}_3)_3$]	198	249
paladij	105 [^{105}Pd]	105	105
rodij	103 [^{103}Rh]	103	103
	103 [$^{103}\text{Rh}(\text{NH}_3)_4$]	103	171

3.4.12. Obrada uzoraka lebdećih čestica

Filtri s uzorcima lebdećih čestica razgrađeni su u kvarcnim epruvetama uz dodatak 5 mL 25 % HNO_3 / 1 % HCl (v/v) na uređaju Ultraclave postupkom opisanom pod 3.4.1.A te su po završetku programa nadopunjeni s 2 % HCl (v/v) do 10 mL.

Masena koncentracija lebdećih čestica određena je gravimetrijski nakon kondicioniranja prema postupku opisanom pod 3.3.2. Masa lebdećih čestica određena je iz razlike uzorkovanih i neizloženih filter papira, a dijeljenjem izračunate razlike mase s protokom zraka koji je prošao kroz filter određena je masena koncentracija lebdećih čestica u zraku.

3.6. Obrada podataka

Za izradu ovog rada, teksta, tablica i grafova korišteno je računalo opremljeno Windows 7 operacijskim programom te programskim paketom Microsoft Office 2010. Za statističku obradu podataka korišten je program *Statistica* verzija 13.2 Dell Inc., a program Agilent ICP-MS *MassHunter Workstation* korišten je za prikupljanje i obradu podataka dobivenih analizom uzoraka na ICP-MS instrumentu.

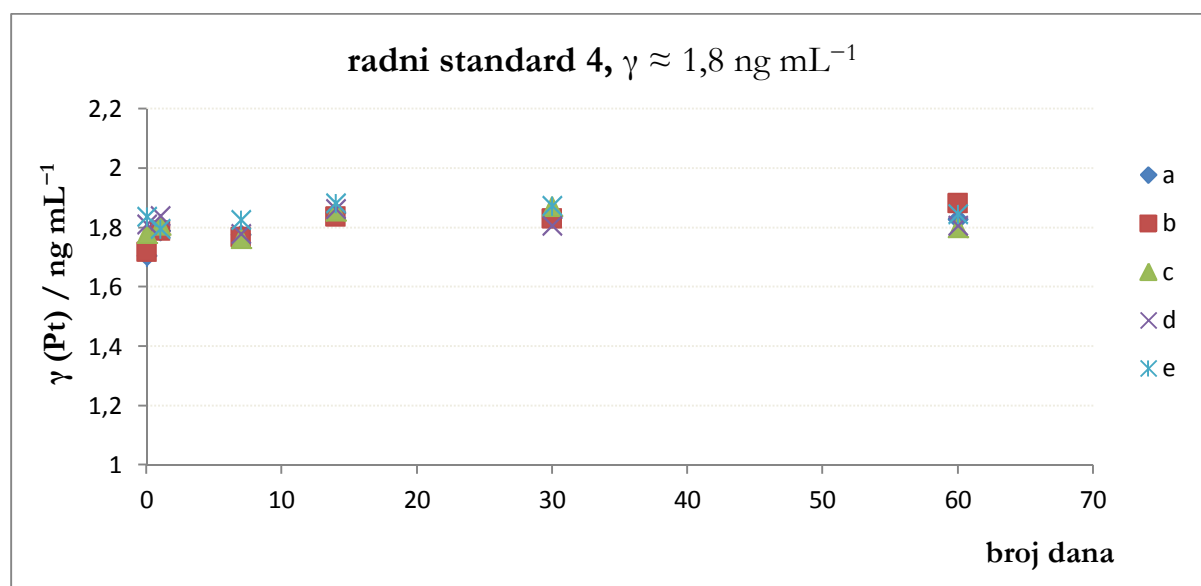
4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Preliminarna ispitivanja

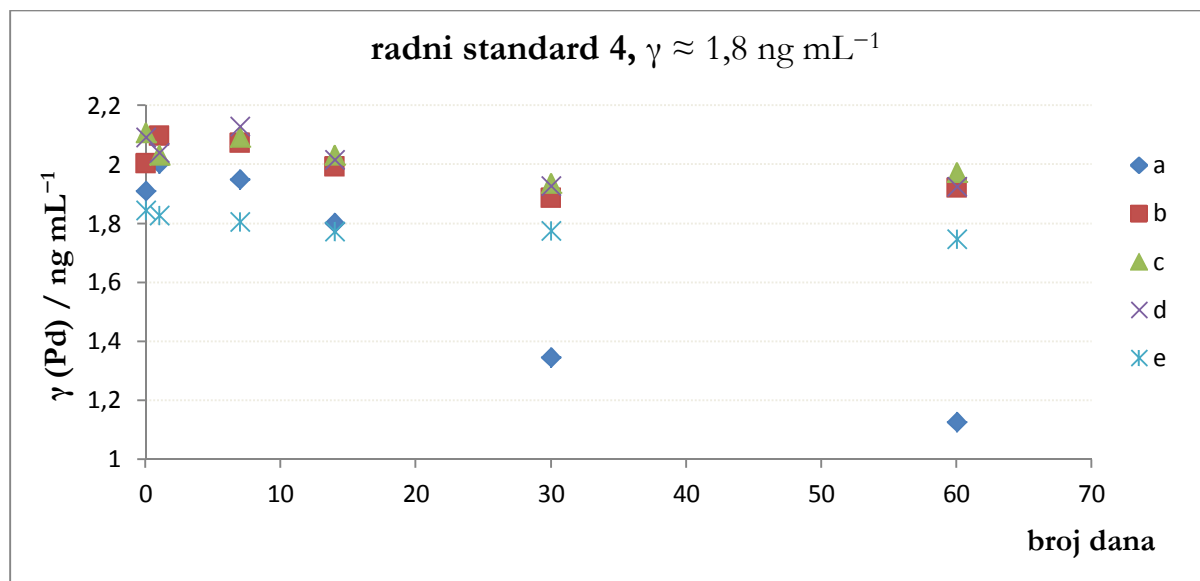
4.1.1. Stabilnost standardnih otopina Pt, Pd i Rh

Stabilnost standardnih otopina Pt, Pd i Rh pripremljenih u pet otapala različitih omjera dušične i klorovodične kiseline (5 % HNO₃ (v/v), 5 % HNO₃/ 1 % HCl (v/v), 5 % HNO₃/ 2 % HCl (v/v), 5 % HNO₃/ 5 % HCl (v/v) i 1 % HCl (v/v)) ispitivana je tijekom 60 dana. Postupak pripreme radnih standarda opisan je u poglavlju 3.4.5.

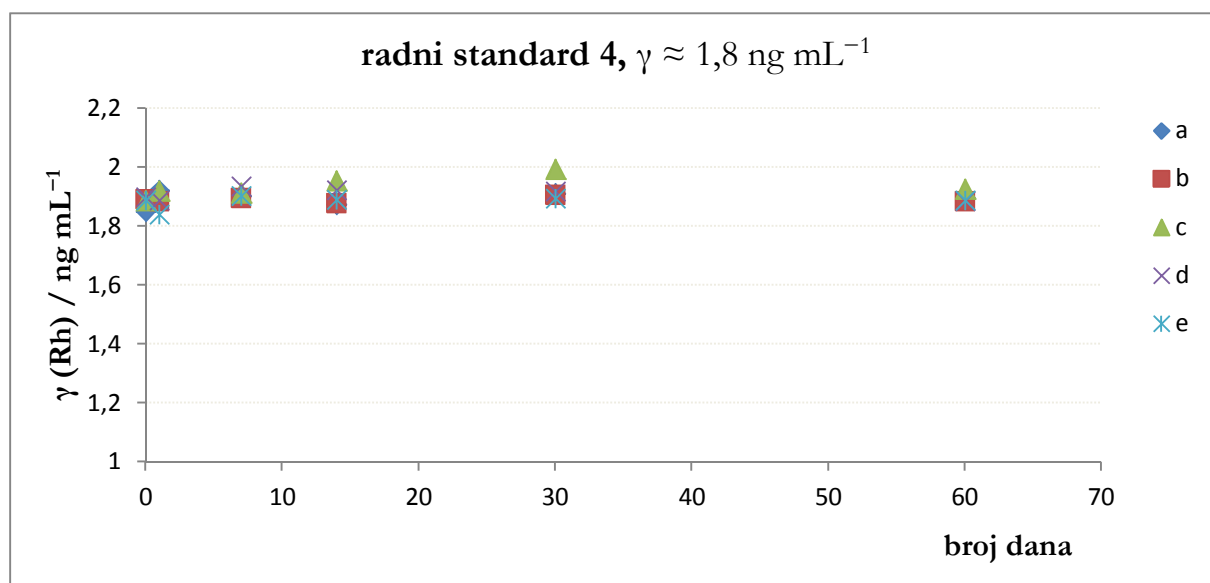
Rezultati ispitivanja za radni standard koncentracije $\approx 1,8 \text{ ng mL}^{-1}$ prikazani su na slici 13 za radni standard platine, na slici 14 za radni standard paladija i na slici 15 za radni standard rodija. U dodatku J1 prikazani su rezultati ispitivanja stabilnosti radnih standarda Pt, Pd i Rh masenih koncentracija $\approx 1,2 \text{ ng mL}^{-1}$ i $\approx 3,0 \text{ ng mL}^{-1}$.



Slika 13. Stabilnost radnih standarda platine, a) 5 % HNO₃(v/v), b) 5 % HNO₃/ 1 % HCl (v/v), c) 5 % HNO₃/ 2 % HCl (v/v), d) 5 % HNO₃/ 5 % HCl (v/v) i e) 1 % HCl (v/v)



Slika 14. Stabilnost radnih standarda paladija, a) 5 % HNO₃(v/v), b) 5 % HNO₃/ 1 % HCl (v/v), c) 5 % HNO₃/ 2 % HCl (v/v), d) 5 % HNO₃/ 5 % HCl (v/v) i e) 1 % HCl (v/v)



Slika 15. Stabilnost radnih standarda rodija, a) 5 % HNO₃(v/v), b) 5 % HNO₃/ 1 % HCl (v/v), c) 5 % HNO₃/ 2 % HCl (v/v), d) 5 % HNO₃/ 5 % HCl (v/v) i e) 1 % HCl (v/v)

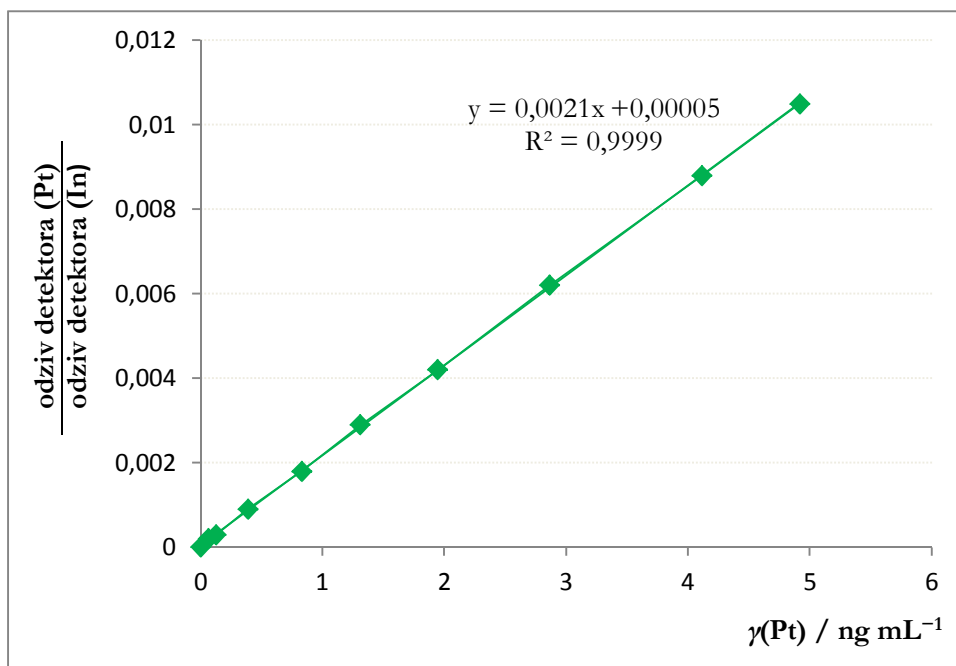
Iz slika 13 i 15 vidljivo je da su otopine standarda platine i rodija stabilne tijekom razdoblja od dva mjeseca, koliko se pratila njihova stabilnost, neovisno o dodanoj koncentraciji klorida. Stabilnost standarda paladija u otopini koja ne sadrži kloridne ione značajno se mijenja s vremenom (Slika 14. a). U radnim standardima u kojima je dodana već i najmanja koncentracija klorida razina Pd se nije mijenjala tijekom dva mjeseca praćenja stabilnosti standardnih otopina (slika 15). Isti rezultati dobiveni su za radne standarde prikazane u dodatku J1, slike J1a-c.

Kako bi otopine koje sadrže paladij bile stabilne za vrijeme analiza, svi uzorci pripremljeni su korištenjem otopina koje su sadržavale 5 % HNO_3 / 1 % HCl (v/v).

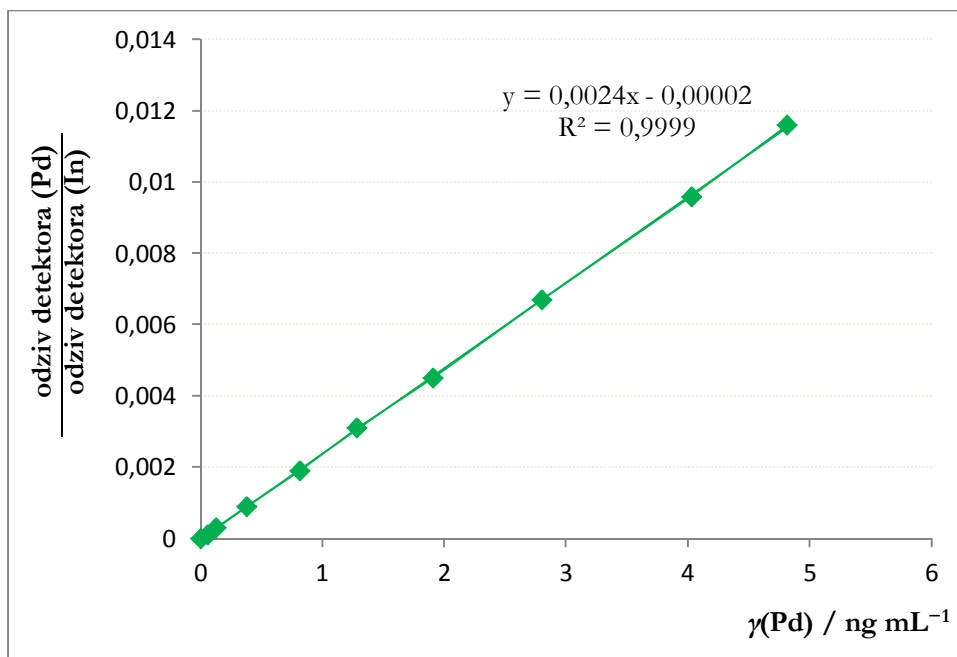
4.1.2. Linearnost kalibracijskog pravca standardnih otopina

Na slikama 16-18 prikazani su kalibracijski pravci za platinu, paladij i rodij korišteni u radu. Priprava radnih standarda za izradu kalibracijske krivulje opisana je u poglavlju 3.4.3.

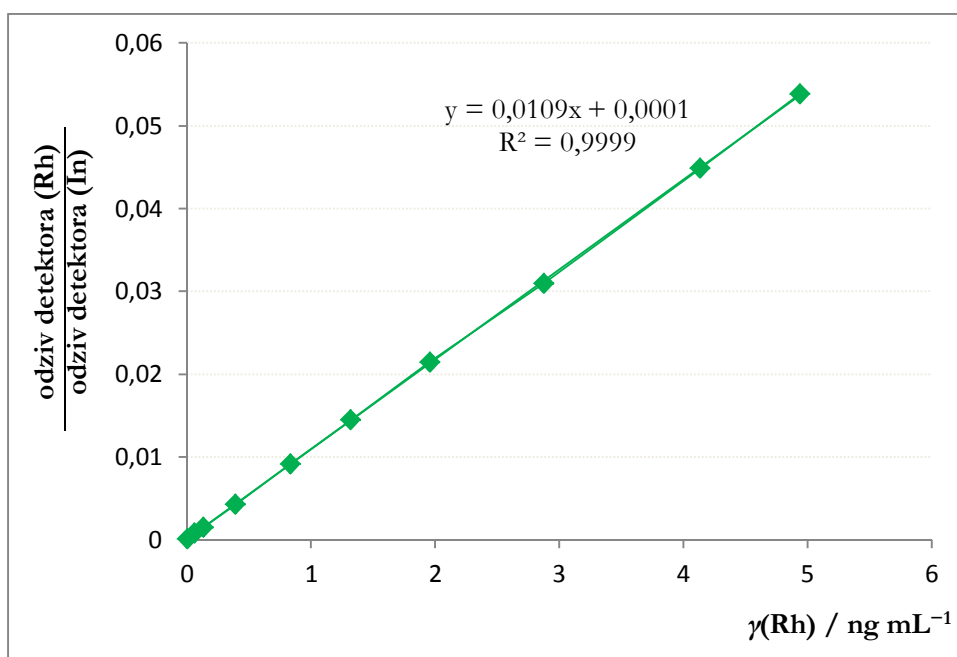
Tehnika ICP-MS pokazuje veliku stabilnost mjerenja kroz dulje vremensko razdoblje i linearan odziv detektora kroz veliko koncentracijsko područje.⁶⁰ Koncentracijsko područje za mjerenje platine, paladija i rodija tehnikom ICP-MS prilagođeno je niskim koncentracijama navedenih metala u zraku, dok je prilikom mjerenja korišten pulsni način rada detektora.



Slika 16. Kalibracijski pravac standardnih otopina platine



Slika 17. Kalibracijski pravac standardnih otopina paladija



Slika 18. Kalibracijski pravac standardnih otopina rodija

Linearnost odziva detektora za standardne otopine platine paladija i rodija dobivena mjerenjem na instrumentu ICP-MS uz uvjete prikazane u tablici 8 je zadovoljavajuća ($R^2 = 0,9999$).

Tablica 10. Linearnost kalibracijskog pravca standardnih otopina ostalih mjerenih metala

element	unutarnji standard	Jednadžba linearne regresije ($y = a \cdot x + b$)	r
V	Ge	$0,0449 \cdot x - 0,0062$	0,9999
Mn	Sc	$0,0175 \cdot x + 0,0359$	1,000
Fe	Ge	$0,0042 \cdot x + 0,248$	1,000
Ni	Ge	$0,0241 \cdot x - 0,0051$	1,000
Cu	Ge	$0,0187 \cdot x + 0,1632$	0,9999
Zn	Ge	$0,0050 \cdot x + 0,2135$	1,000
As	Ge	$0,0034 \cdot x + 0,0006$	1,000
Cd	In	$0,0012 \cdot x + 0,00003$	1,000
Pb	Bi	$0,0029 \cdot x + 0,0023$	0,9999

r - koeficijent korelacije

Linearnost odziva detektora za standardne otopine metala navedena u tablici 10 dobivena mjerenjem na instrumentu ICP-MS uz uvjete rada opisane u tablici 8 također je zadovoljavajuća ($R^2 \geq 0,9999$). Slični rezultati linearnosti odziva detektora navedeni su u literaturi.³⁵

4.1.3. Ponovljivost mjerenja standardnih otopina platine, paladija i rodija

Rezultati dobiveni mjerenjem standardnih otopina platine, paladija i rodija deset puta za redom na tri različite razine prikazani su u tablici 11. Standardne otopine pripravljene su prema postupku opisanom pod 3.4.3.

Tablica 11. Statistički parametri dobiveni pri ispitivanju ponovljivosti mjerenja radnih standarda Pt, Pd i Rh ($N=10$)

		Pt	Pd	Rh
Standard 3	$\bar{\gamma} / \mu\text{g L}^{-1}$	0,376	0,324	0,383
	SD / $\mu\text{g L}^{-1}$	0,007	0,006	0,006
	$\gamma_{\min} / \mu\text{g L}^{-1}$	0,369	0,312	0,369
	$\gamma_{\max} / \mu\text{g L}^{-1}$	0,388	0,330	0,388
	RSD / %	1,7	1,8	1,5
Standard 6	$\bar{\gamma} / \mu\text{g L}^{-1}$	1,728	1,700	1,746
	SD / $\mu\text{g L}^{-1}$	0,025	0,022	0,014
	$\gamma_{\min} / \mu\text{g L}^{-1}$	1,701	1,683	1,732
	$\gamma_{\max} / \mu\text{g L}^{-1}$	1,792	1,759	1,783
	RSD / %	1,5	1,3	0,8
Standard 9	$\bar{\gamma} / \mu\text{g L}^{-1}$	4,667	4,572	4,684
	SD / $\mu\text{g L}^{-1}$	0,014	0,033	0,016
	$\gamma_{\min} / \mu\text{g L}^{-1}$	4,646	4,532	4,655
	$\gamma_{\max} / \mu\text{g L}^{-1}$	4,690	4,619	4,715
	RSD / %	0,3	0,7	0,4

$\bar{\gamma}$ – srednja vrijednost masenih koncentracija

SD – standardno odstupanje

γ_{\min} – najniža izmjerena vrijednost masenih koncentracija

γ_{\max} – najviša izmjerena vrijednost masenih koncentracija

RSD – relativno standardno odstupanje

N – broj ponovljenih mjerenja standarda

Iz tablice 11 vidljivo je da je za sve tri radne otopine standarda dobivena dobra ponovljivost mjerenja. Relativna standardna odstupanja iznosila su 0,3 % - 1,7 % za Pt, 0,7 % - 1,8 % za Pd te 0,4 % - 1,5 % za Rh. Vidljivo je da se vrijednosti standardnih odstupanja (SD) i relativnih standardnih odstupanja (RSD) neznatno smanjuje s porastom koncentracije Pt, Pd i Rh u odgovarajućim standardnim otopinama, što je u skladu s očekivanjima.

4.2. Ispitivanje prikladnosti različitih vrsta filter papira i određivanje granica detekcije

Različite vrste neizloženih filter papira obrađene su na način opisan u poglavlju 3.4.7. U tablici 12 prikazani su sumarni rezultati ispitivanja sadržaja Pt, Pd i Rh u neizloženim filter papirima (laboratorijske slijepe probe) kao i granice detekcije.

Tablica 12. Statistički parametri dobiveni pri mjerenju laboratorijskih slijepih proba

		Vrsta filter papira			
		nitirana celuloza	kvarc (Q)	kvarc (P)	staklena vlakna
Pt	γ_S , ng mL ⁻¹	0,00051	0,00184	0,00201	0,00480
	SD, ng mL ⁻¹	0,00089	0,00126	0,00142	0,00313
	RSD / %	174	69	71	65
	γ_{DL} , ng mL ⁻¹	0,00251	0,00356	0,00401	0,00882
	γ_D , pg m ⁻³	0,028	0,040	0,045	0,098
Pd	γ_S , ng mL ⁻¹	0,03877	122,18	0,36600	271,04
	SD, ng mL ⁻¹	0,004	4,494	0,029	56,153
	RSD / %	10	4	8	21
	γ_{DL} , ng mL ⁻¹	0,011	12,673	0,082	158,350
	γ_D , pg m ⁻³	0,120	140,8	0,908	1759,4
Rh	γ_S , ng mL ⁻¹	0,00101	0,00421	0,03086	0,07896
	SD, ng mL ⁻¹	0,00067	0,00074	0,00565	0,02691
	RSD / %	66	17	18	34
	γ_{DL} , ng mL ⁻¹	0,00188	0,00207	0,01594	0,07590
	γ_D , pg m ⁻³	0,021	0,023	0,177	0,843

γ_S - srednja vrijednost masenih koncentracija 10 izmjerenih laboratorijskih slijepih probi

SD – standardno odstupanje

RSD - relativno standardno odstupanje

γ_{DL} – granica detekcije izražena u $\mu\text{g mL}^{-1}$

γ_D – granica detekcije metode izražena u pg m^{-3}

Granice detekcije metode za određivanje platine, paladija i rodija određene su analizom laboratorijskih slijepih probi za svaku vrstu filter papira zasebno prema postupku u poglavlju 3.4.7.1. Najniže granice detekcije za sva tri mjerena metala dobivene su za filtre od nitrirane celuloze i to redom: Pt 0,028 pg m^{-3} ; Pd 0,120 pg m^{-3} i Rh 0,021 pg m^{-3} . Tako niske granice detekcije povezane su s visokim relativnim standardnim odstupanjima. Uočeno je da filteri od nitrirane celuloze nemaju zadovoljavajuću mehaničku stabilnost i otpornost na radne uvjete,

jer je tijekom dugotrajnijeg uzorkovanja dolazilo do njihovog pucanja. Zbog toga nisu uzeti u razmatranje u nastavku istraživanja te su se kao medij za sakupljanje uzoraka u nastavku rada koristili filtri od kvarcnih vlakana (P). Granice detekcije za navedene filter papire iznosile su $0,045 \text{ pg m}^{-3}$, $0,908 \text{ pg m}^{-3}$ i $0,177 \text{ pg m}^{-3}$ za Pt, Pd i Rh. Također, isti filtri nisu pucali te nije dolazilo do promjena protoka zraka prilikom uzorkovanja. Filtri izrađeni od staklenih vlakana, kao i oni od kvarcnih vlakana (Q) nisu bili prihvatljivi zbog izmjerenih visokih koncentracija paladija u laboratorijskim slijepim probama.

Manji broj autora u svojim radovima objavljuje i granice detekcije primjenjenih metoda. M. D. Hays i suradnici⁵⁹ za određivanje metala u tragovima (među kojima su i platina, paladij i rodij) tehnikom SF ICP-MS navode granice detekcije od $0,01\text{--}2 \text{ pg m}^{-3}$ međutim ne navode na koju vrstu filtera se odnose navedene vrijednosti. S. Pan i suradnici⁴³ su mjerenjem PGE u kvarcnim filterima tehnikom ICP-MS dobili granice detekcije $3,49 \text{ pg m}^{-3}$, $60,6 \text{ pg m}^{-3}$ i $0,44 \text{ pg m}^{-3}$ za platinu, paladij i rodij, što su vrijednosti usporedive s vrijednostima dobivenim na kvarcnim filterima (Q) u ovom radu. Kao objašnjenje tako visoke granice detekcije za paladij naveli su kontaminaciju filter papira. Naime, uočeno je da različite serije kvarcnih filtera (Q) sadrže i različite koncentracije Zn koji mogu stvarati dodatne spektralne interferencije s kloridima u otopini ($^{70}\text{Zn}^{35}\text{Cl}$, $^{68}\text{Zn}^{37}\text{Cl}$).

U tablici 13 prikazane su granice detekcije ostalih određivanih metala izračunate prema formuli (1) u poglavlju 3.4.7.1.

Tablica 13. Granice detekcije metode za određivanje metala u lebdećim česticama uzorkovanim na kvarcne filtre (P)

element	γ_S / ng mL ⁻¹	SD	γ_{DL} / ng mL ⁻¹	γ_D / pg m ⁻³
V			0,236	2,95
Cr	19,02	5,15	14,53	181,62
Mn	4,41	2,04	5,76	72,04
Fe	117,58	21,64	61,01	762,67
Ni	4,45	1,39	3,91	48,92
Cu	2,84	2,59	7,31	91,40
Zn	28,97	11,02	31,07	388,40
As			0,19	2,32
Cd			0,22	2,78
Ba	45,62	3,72	10,48	131,04
Ce	0,06	0,01	0,04	0,50
Pb	0,52	0,29	0,83	10,39

γ_S - srednja vrijednost 10 izmjerenih laboratorijskih slijepih probi

SD - standardno odstupanje

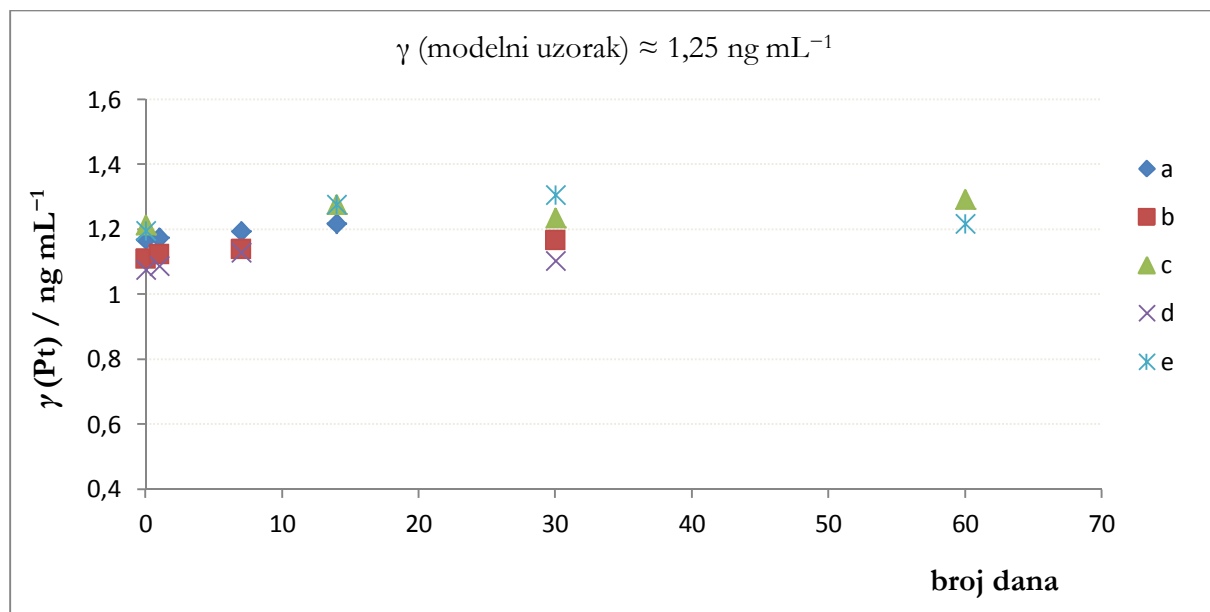
γ_{DL} - granica detekcije izražena u $\mu\text{g mL}^{-1}$

γ_D - granica detekcije metode izražena u pg m^{-3}

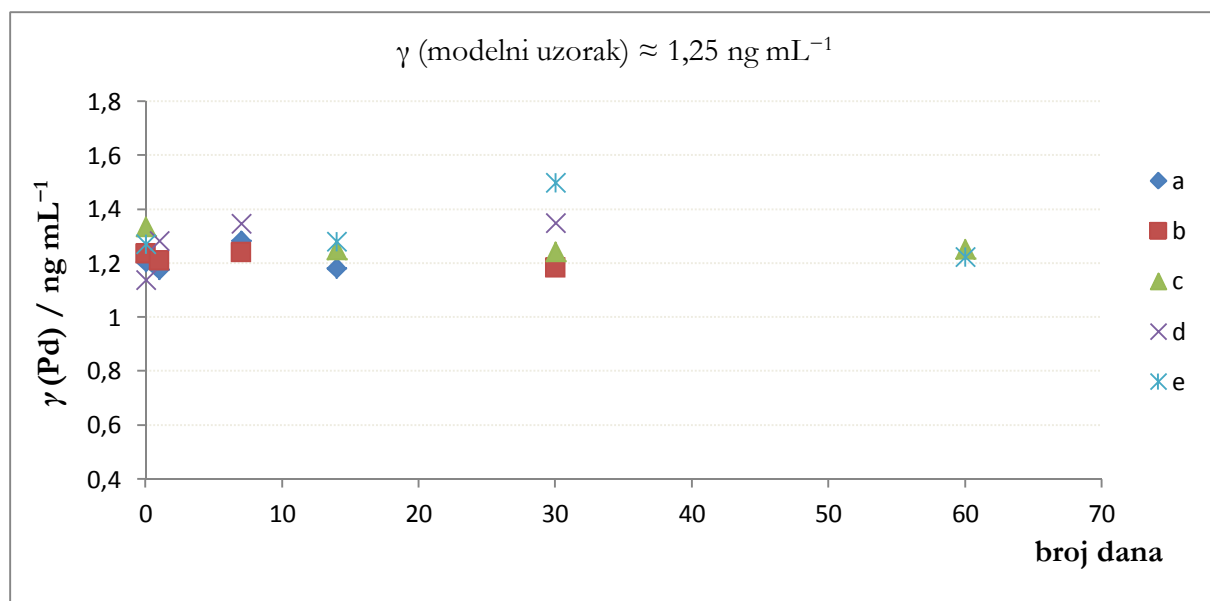
Granice detekcije za cink i olovo u ovom radu su niže od onih navedenih u radu V. Vadić i suradnika⁵, a granice detekcije većine mjerenih metala podudaraju se s onima nađenim u literaturi.³⁵ Dobiveni rezultati potvrđuju prikladnost navedenih filtara i za analiziranje drugih metala u lebdećim česticama, osim PGE.

4.2.1. Ispitivanje stabilnosti i analitičkog povrata Pt, Pd i Rh iz modelnih uzoraka

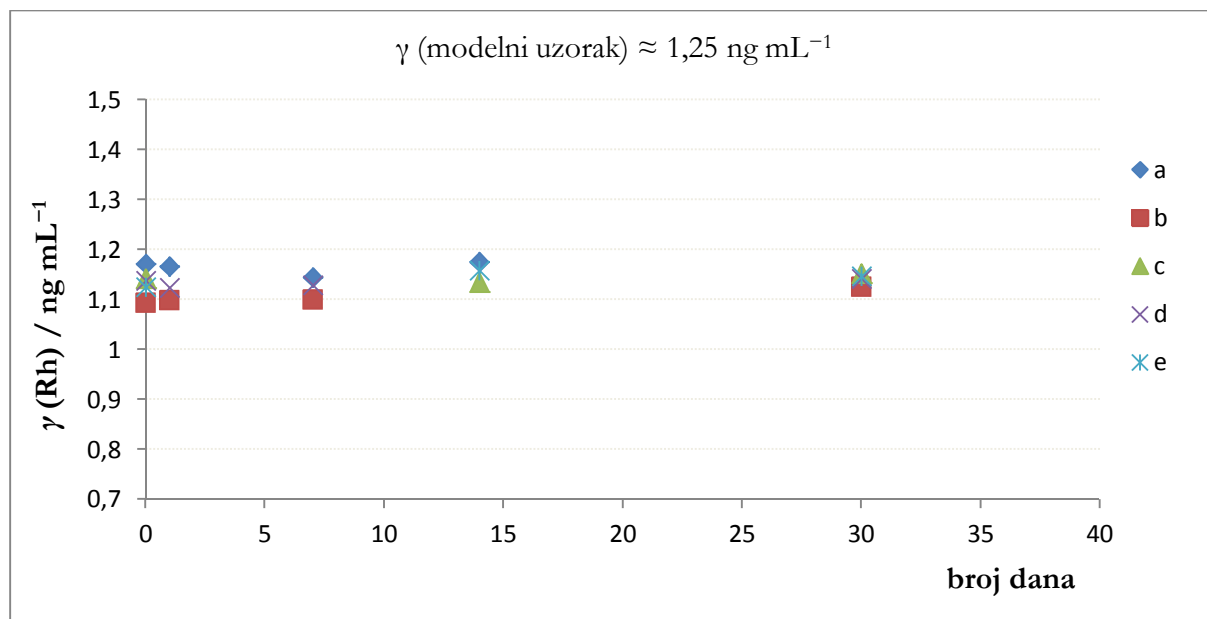
Na slikama 18-20 prikazani su rezultati ispitivanja stabilnosti Pt, Pd i Rh u modelnim uzorcima kvarcnih filtara (P). Priprava modelnih uzoraka opisana je u poglavlju 3.4.6. Rezultati ispitivanja stabilnosti modelnih uzoraka filtara od nitrirane celuloze prikazani su u dodatku J2 (slike J2a - J2c).



Slika 18. Stabilnost modelnih uzoraka platine na kvarenim filtrima, a) 5 % HNO_3 (v/v), b) 5 % HNO_3 / 1 % HCl (v/v), c) 5 % HNO_3 / 2 % HCl (v/v), d) 5 % HNO_3 / 5 % HCl (v/v) i e) 1 % HCl (v/v)



Slika 19. Stabilnost modelnih uzoraka paladija na kvarenim filtrima, a) 5 % HNO_3 (v/v), b) 5 % HNO_3 / 1 % HCl (v/v), c) 5 % HNO_3 / 2 % HCl (v/v), d) 5 % HNO_3 / 5 % HCl (v/v) i e) 1 % HCl (v/v)



Slika 20. Stabilnost modelnih uzoraka rodija na kvarcnim filtrima, a) 5 % HNO₃(v/v), b) 5 % HNO₃/ 1 % HCl (v/v), c) 5 % HNO₃/ 2 % HCl (v/v), d) 5 % HNO₃/ 5 % HCl (v/v) i e) 1 % HCl (v/v)

Otopine modelnih uzoraka kvarcnih filtara (P) stabilne su tijekom razdoblja od dva mjeseca koliko se pratila stabilnost platine, paladija i rodija, neovisno o dodanoj koncentraciji klorida. Isto je dobiveno za modelne uzorke nitrirane celuloze (dodatak J2).

U tablici 14 prikazani su analitički povrati Pt, Pd i Rh modelnih uzoraka pripremljenih u različitim smjesama otapala dušične i klorovodične kiseline, izmjereni na dan priprave.

Tablica 14. Dobiveni analitički povrat Pt, Pd i Rh u modelnim uzorcima na dan priprave

otopina (v/v)	broj uzorka	filtrar od nitrirane celuloze povrat / %			kvarcni filtrar povrat / %		
		Pt	Pd	Rh	Pt	Pd	Rh
5 % HNO ₃	1	91	96	93	86	90	86
	2	90	92	95	91	94	90
	3	91	99	92	90	101	90
5 % HNO ₃ / 1 % HCl	1	88	101	92	123	92	83
	2	93	106	99	86	97	84
	3	89	101	96	112	98	84
5 % HNO ₃ / 2 % HCl	1	86	97	90	85	94	83
	2	96	115	104	95	105	88
	3	97	111	101	84	99	84
5 % HNO ₃ / 5 % HCl	1	98	112	103	86	100	86
	2	100	113	100	84	89	87
	3	89	106	97	87	107	88
1 % HCl	1	98	113	102	86	96	83
	2	99	106	101	93	100	86
	3	94	105	97	93	102	89

Zadovoljavajući analitički povrat platine, paladija i rodija na modelnim uzorcima kvarenih filtara (P) i filtara od nitrirane celuloze dobiven je u svim pripremljenim otopinama (tablica 14).

Raspon analitičkog povrata za kvarcne filtre kreće se 86 % - 100 % za Pt, 92 % - 115 % za Pd i 90 % - 104 % za Rh dok za filtre od nitrirane celuloze iznosi 84 % - 123 % za Pt, 89 % - 105 % za Pd i 83 % - 90 % za Rh.

4.3. Ispitivanje djelotvornosti i ponovljivosti metode

Djelotvornost i ponovljivost metode određena je korištenjem različitih certificiranih referentnih materijala. Certificirani referentni materijal BCR 723 jedini je certificirani materijal za određivanje platine, paladija i rodija čije vrijednosti su redom: $81,3 \pm 2,5 \mu\text{g kg}^{-1}$, $6,1 \pm 1,9 \mu\text{g kg}^{-1}$ i $12,8 \pm 1,3 \mu\text{g kg}^{-1}$. Certificirani materijal BCR je sakupljena prašina s ceste s veličinom čestica manjom od $90 \mu\text{m}$. Kako jedini certificirani materijal za vrijednosti platine, paladija i rodija ne odgovara u potpunosti matrici frakcija PM_{10} i $\text{PM}_{2,5}$ koja se ispitala u ovom radu, korišteni su i drugi certificirani referentni materijali kako bi se dobili uzorci što sličniji realnim uzorcima frakcija PM_{10} lebdećih čestica. Naime, veće čestice sadrže i veće koncentracije silikata koji se teže razgrađuju i mogu stvarati probleme prilikom pripreme uzoraka kao i kod analize. Uz BCR 723, korišten je i certificirani referentni materijal NIST 1648a koji predstavlja smjesu lebdećih čestica sakupljenih na urbanom području veličine manje od $30 \mu\text{m}$ kao i certificirani referentni materijal ERM CZ 120 koji je fina prašina pripremljena na način da što više sliči frakciji PM_{10} lebdećih čestica. Certificirane vrijednosti navedene su za elemente Al, As, Br, Ca, Cd, Ce, Cl, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Rb, S, Sb, Sr, Ti, V, Zn u referentnom materijalu NIST 1648A, te za Ni, As, Cd i Pb u referentnom materijalu ERM CZ 120.

4.3.1. Ispitivanja na certificiranom materijalu BCR 723

4.3.1.1. Usporedba različitih postupaka razgradnje uzorka

U tablici 15 prikazani su analitički povrati platine za sve načine razgradnje certificiranog referentnog materijala BCR 723, čija priprava je opisana u poglavlju 3.4.9.1. Rezultati dobiveni za paladij i rodij prikazani su u dodatku J3 (tablice J3a i J3b)

Kako bi se utvrdile razlike između metoda pripreme BCR 723 na rezultate mjerenja primijenjen je Studentov t -test nezavisnih uzoraka ($p < 0,05$), a rezultati su prikazani u tablici 16.

Tablica 15. Analitički povrat platine za različite metode razgradnje BCR 723

	HNO ₃ povrat / %	HNO ₃ /H ₂ O ₂ povrat / %	HNO ₃ /HF povrat / %	HNO ₃ /HCl povrat / %	zlatotopka povrat / %
uzorak 1	77	87	103	72	115
uzorak 2	65	79	95	107	82
uzorak 3	77	62	93	114	127
uzorak 4	83	88	201	96	104
uzorak 5	78	64	109	97	90
uzorak 6	82	86	93	110	106
uzorak 7	63	78	113	102	109
uzorak 8	74	84	82	96	96
uzorak 9	80	79	173	97	100
uzorak 10	67	78	117	87	96
RSD / %	10	11	33	12	13

HNO₃ – mikrovalna razgradnja pri povišenom tlaku u otopini HNO₃

HNO₃/H₂O₂ – mikrovalna razgradnja pri povišenom tlaku u smjesi otapala HNO₃/H₂O₂

HNO₃/HF – mikrovalna razgradnja pri povišenom tlaku u smjesi otapala HNO₃/HF

HNO₃/HCl – termička razgradnja u smjesi otapala HNO₃/HCl

zlatotopka – termička razgradnja u zlatotopci

RSD – relativno standardno odstupanje

Tablica 16. Testiranje značajnosti između različitih postupaka pripreme BCR 723 primjenom Studentovog *t*-testa na dobivene masene koncentracije ($p < 0,05$, $N = 10$)

	metoda pripreme	HNO ₃	HNO ₃ /H ₂ O ₂	HNO ₃ /HF	HNO ₃ /HCl
Pt	HNO ₃ / H ₂ O ₂	+			
	HNO ₃ /HF	+	+		
	HNO ₃ /HCl	+	+	+	
	zlatotopka	+	+	–	+
Pd	HNO ₃ / H ₂ O ₂	–			
	HNO ₃ /HF	–	–		
	HNO ₃ /HCl	–	–	–	
	zlatotopka	–	–	–	–
Rh	HNO ₃ / H ₂ O ₂	–			
	HNO ₃ /HF	–	–		
	HNO ₃ /HCl	+	–	+	
	zlatotopka	+	–	+	+

+ statistički značajna razlika

– nema statistički značajne razlike

Studentov *t*-test nezavisnih uzoraka pokazao je da se metode razgradnje za određivanje platine statistički značajno razlikuju za sve načine razgradnje međusobno, osim uz termičku razgradnju u zlatotopci i mikrovalnu razgradnju pri povišenom tlaku i temperaturi u smjesi otapala HNO_3/HF . Kod određivanja paladija nema statistički značajne razlike između različitih načina razgradnje uzoraka. Kod određivanja rodija pronađena je statistički značajna razlika između termičke razgradnje i mikrovalne razgradnje pri povišenom tlaku i temperaturi, osim termičke razgradnje u zlatotopci i mikrovalne razgradnje pri povišenom tlaku i temperaturi u smjesi otapala $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ (tablica 16).

Najniži analitički povrat platine dobiven je kod mikrovalne razgradnje pri povišenom tlaku i temperaturi u otopini HNO_3 i smjesi otapala $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ (tablica 15). Kod mikrovalne razgradnje pod povišenim tlakom u smjesi otapala HNO_3/HF primijećeno je veliko rasipanje rezultata ($\text{RSD} = 33 \%$).

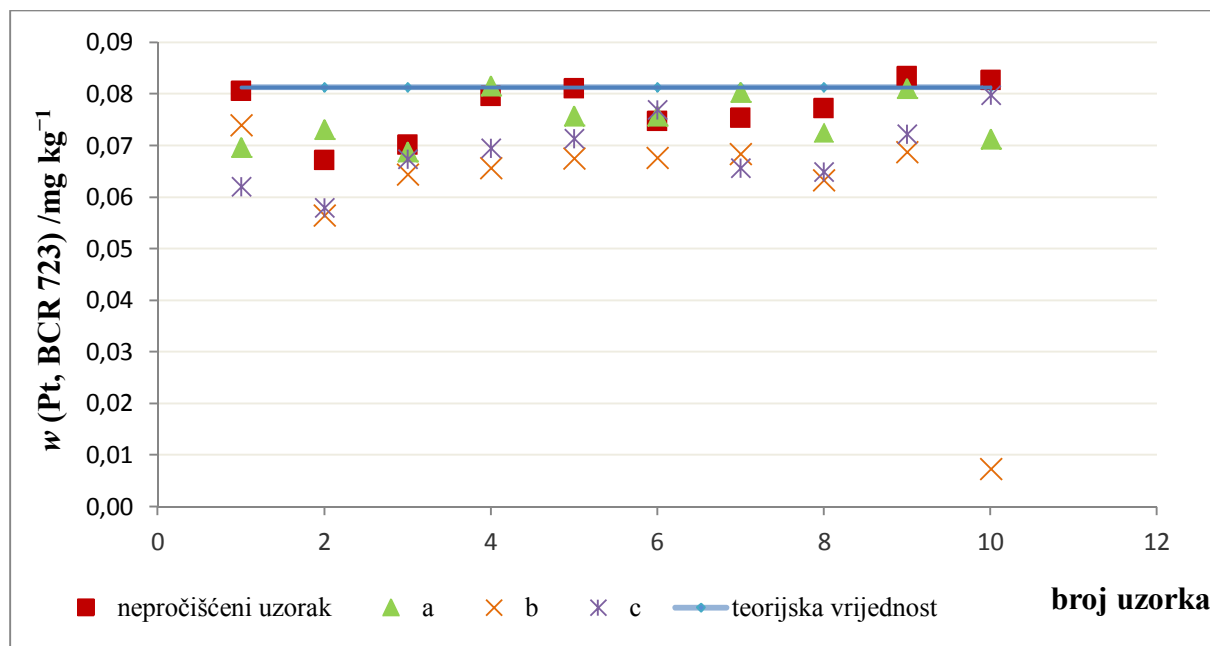
Analitički povrati za platinu dobiveni termičkom razgradnjom u zlatotopci pokazali su se najbolji (82% - 127%). S obzirom na dobivene rezultate, uzorci certificiranog referentnog materijala BCR 723 u nastavku rada pripravljeni su termičkom razgradnjom u zlatotopci.

U dodatku J3 nalaze se tablice analitičkih povrata za paladij i rodij za različite načine razgradnje certificiranog referentnog materijala BCR 723. Analitički povrati za rodij, a posebno za paladij bili su izrazito visoki te su ukazali na nužnost primjene dodatnih postupaka kako bi se uklonio utjecaj matrice.

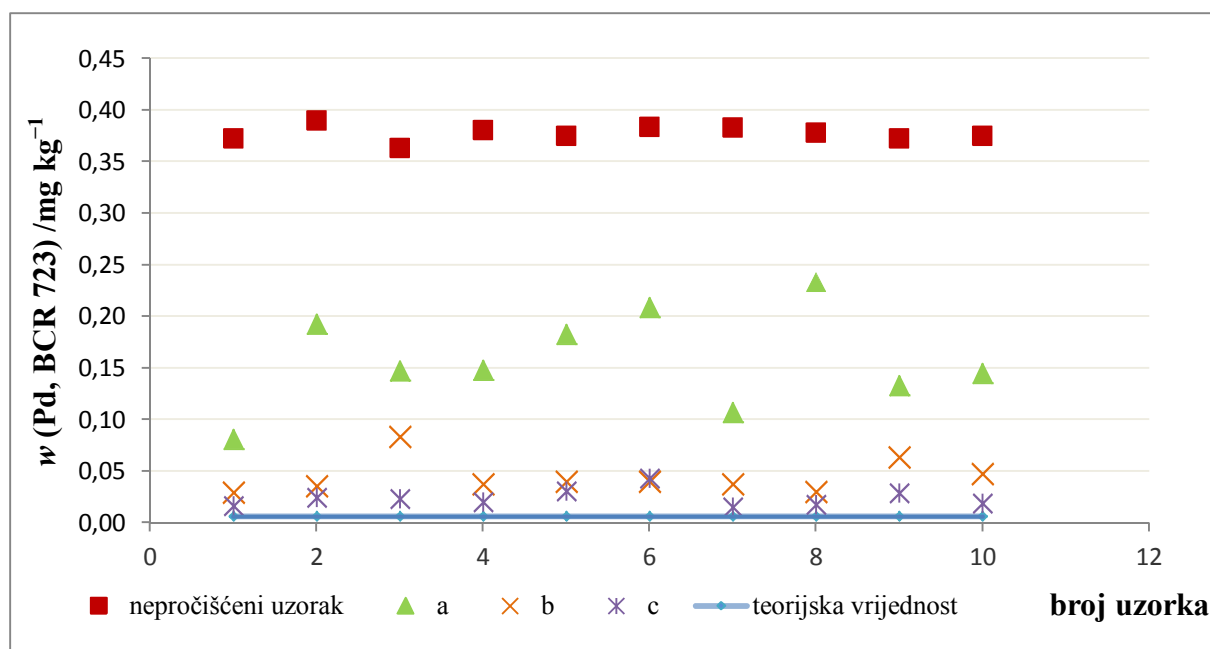
4.3.1.2. Utjecaj koncentracije klorida na djelotvornost pročišćavanja uzorka kationskom izmjenom

Zbog dobivenih izrazito visokih analitičkih povrata za paladij i rodij, uzorci BCR 723 pripravljeni termičkom razgradnjom u zlatotopci pročišćeni su na kationskom izmjenjivaču i ispirani otopinama različite koncentracije klorida kako bi se ujedno dobio i uvid utjecaja dodanih klorida na masenu koncentraciju analiziranih metala.

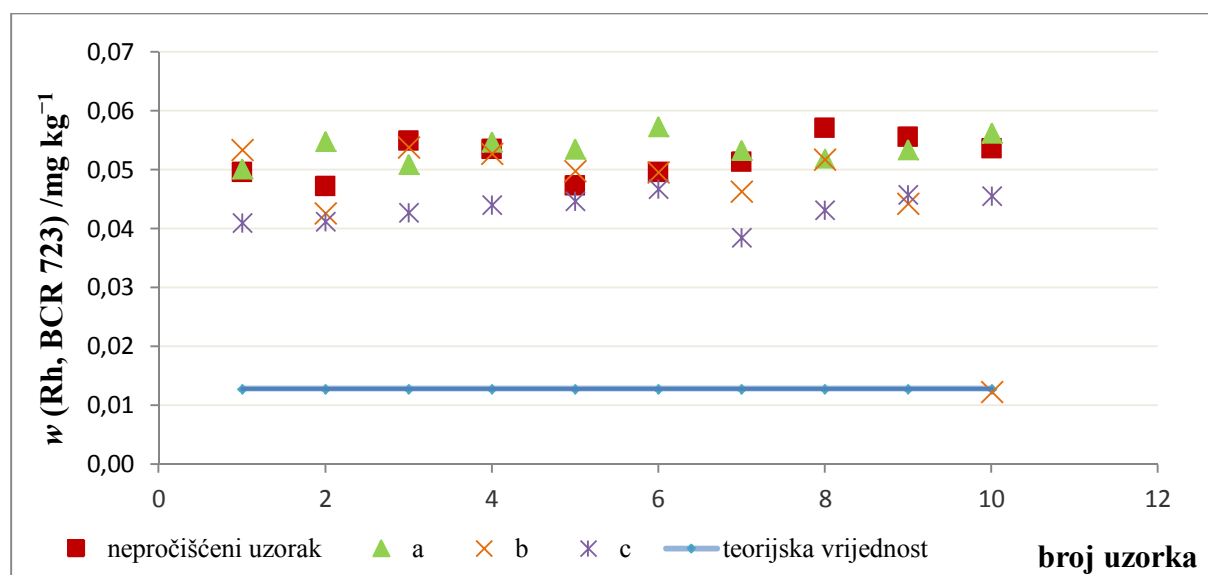
Uzorci pripravljeni na način opisan u 3.4.9.1. pod e) pročišćeni su na kationskom izmjenjivaču (DOWEX 50WX). Uzorci su ispirani otopinama različitog udjela klorovodične kiseline (10% , 5% i 1% HCl (v/v)) kako bi se utvrdila optimalna otopina za ispiranje. Rezultati provedeni prikazani su u dodatku J4. Na slici 21 grafički su prikazani rezultati mjerenja platine, na slici 22 rezultati mjerenja paladija i na slici 23 rezultati mjerenja rodija nakon pročišćavanja uzoraka BCR 723.



Slika 21. Maseni udjeli platine u uzorku BCR 723 prije i nakon pročišćavanja, uz ispiranje otopinama s različitim sadržajem klorida: a) 10 % HCl, b) 5 % HCl, c) 1 % HCl



Slika 22. Maseni udjeli paladija u uzorku BCR 723 prije i nakon pročišćavanja, uz ispiranje otopinama s različitim sadržajem klorida: a) 10 % HCl, b) 5 % HCl, c) 1 % HCl



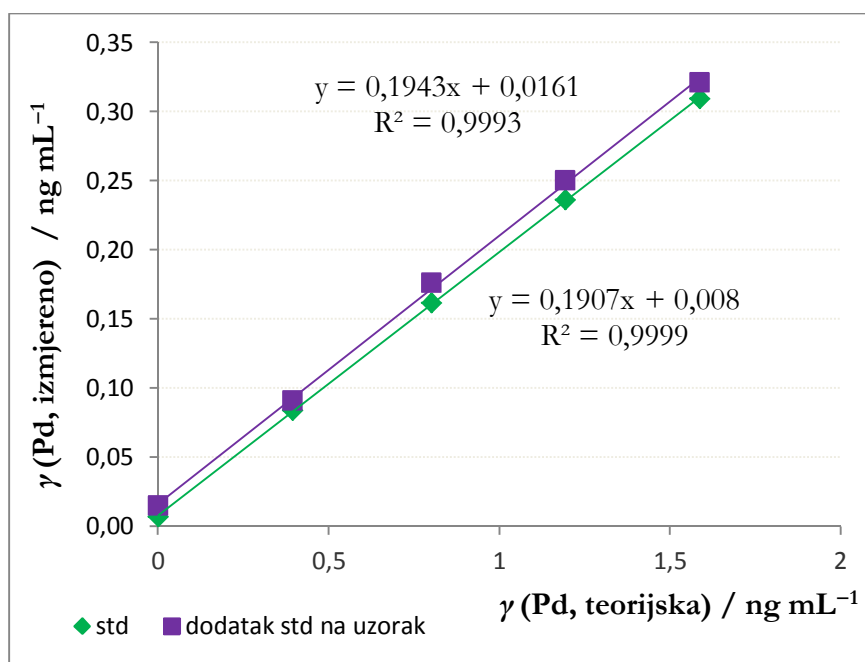
Slika 23. Maseni udjeli rodija u uzorku BCR 723 prije i nakon pročišćavanja, uz ispiranje otopinama s različitim sadržajem klorida: a) 10 % HCl, b) 5 % HCl, c) 1 % HCl

Na slikama 21 i 23 može se vidjeti da pročišćavanje nije imalo značajnijeg utjecaja na određivanje platine i rodija u uzorcima. Međutim, na slici 22 se vidi da pročišćavanjem dolazi do boljih rezultata prilikom određivanja paladija. Ispiranjem uzoraka s 1 %-tnom otopinom HCl dobivaju se najbolji rezultati, ali nedovoljno za postizanje zadovoljavajućeg analitičkog povrata za paladij. S obzirom da ni kod rodija nije postignut zadovoljavajući povrat može se pretpostaviti da je utjecaj na signal sinergijski, jer i matrične i spektralne interferencije utječu na njihovo određivanje.

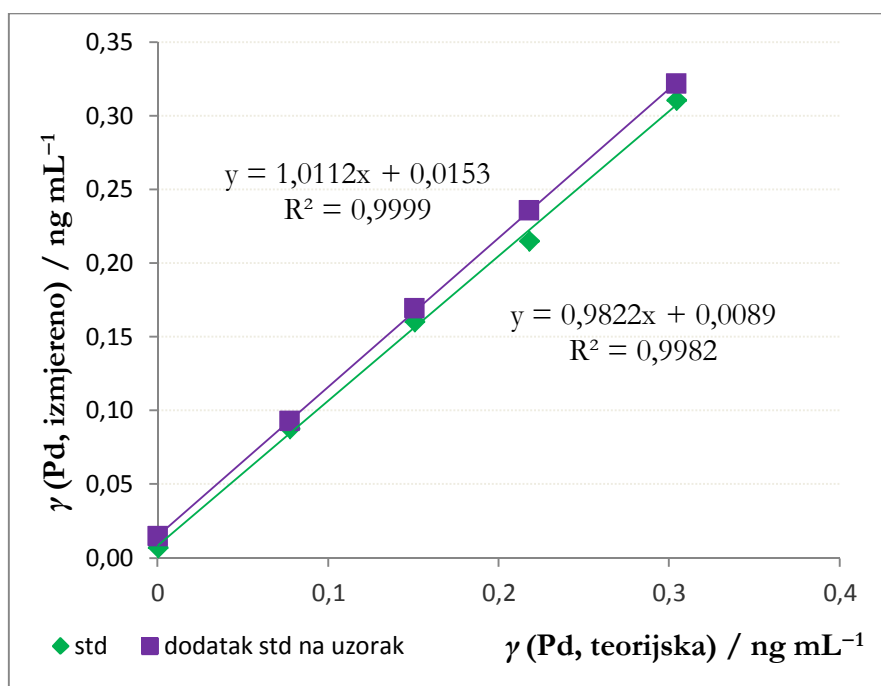
4.3.1.3. Utjecaj matrice na linearnost

Utjecaj matrice na kalibracijski pravac ispitivan je metodom dodatka standarda na pročišćene uzorke BCR 723 postupkom opisanim u poglavlju 3.4.10. Na slikama 24 i 25 prikazani su rezultati za paladij, dok su za platinu i rodij rezultati prikazani u dodatku J5. Posebno je promatran odnos između izmjerene i teorijske vrijednosti paladija kod dodatka smjese standarda i jednoelementnog standarda paladija.

Na slikama 24 i 25 može se uočiti da kod paladija matrica ne utječe na linearnost kalibracijskog pravca. Pomak pravca je zbog koncentracija metala koji se nalaze u certificiranom referentnom materijalu. Za paladij i rodij dobiveni su slični rezultati s obzirom na linearnost (dodatak J5).



Slika 24. Odnos izmjerenih i teorijskih vrijednosti paladija u pročišćenom uzorku BCR 723 nakon dodatka smjese standarda PGE



Slika 25. Odnos izmjerenih i teorijskih vrijednosti paladija u pročišćenom uzorku BCR 723 nakon dodatka jednoelementnog standarda paladija

4.3.1.4. Usporedba različitih tehnika mjerenja

Uzorci BCR 723 pripremljeni na način opisan u 3.4.10. pod e) pročišćeni na kationskom izmjenjivaču DOWEX 50WX i isprani s 1 %-tnom otopinom HCl (v/v) analizirani su na instrumentu ICP-MS QQQ u laboratoriju tvrtke Agilent Technologies. U tablici 17 prikazana je usporedba rezultata mjerenja platine, paladija i rodija u nepročišćenim i pročišćenim uzorcima BCR 723 na dva različita spektrometra masa: jedan s jednostrukim kvadrupolom i drugi s trostrukim kvadrupolom kao analizatorom.

Kao što je vidljivo iz tablice 15, dobar analitički povrati platine iz BCR 723 može se postići i nakon dodatnog ugađanja parametra instrumenta ICP-MS. Mjerenjem istih uzoraka na ICP-MS QQQ instrumentu također su dobiveni dobri analitički povrati za Pt. Analitički povrati mjerenja paladija u nepročišćenim uzorcima BCR 723 na instrumentu ICP-MS QQQ zadovoljavajući su (73 % - 129 %) i ukazuju na gotovo potpuno uklanjanje interferencija koje kod mjerenja uzoraka na instrumentu ICP-MS daju i do 30 puta veći rezultat. Za ICP-MS QQQ tehniku očito je da nisu potrebni dodatni postupci pripreme poput pročišćavanja uzoraka.⁷⁰ Uz dodatno ugađanje i validaciju instrumenta ICP-MS QQQ vjerojatno je moguće dobiti još i bolje analitičke povrate za paladij. Rezultati analitičkog povrata za rodij mjereni tehnikom ICP-MS QQQ su preniski i nisu zadovoljavajući te bi trebalo dodatno poraditi na ugađanju instrumenta, odabiru drugih reakcijskih plinova ili drugih MS/MS prijelaza te ispitati i sve druge validacijske parametre vezane uz metodu kako bi se dobili zadovoljavajući povrati.

Tablica 17. Usporedba analitičkog povrata platine, paladija i rodija mjerenjem istih uzoraka certificiranog referentnog materijala BCR 723 na ICP-MS i ICP-MS QQQ

Analitički povrat (Pt) / %				
razrijeđeni uzorci		pročišćeni uzorci		
ICP-MS	ICP-MS QQQ	ICP-MS	ICP-MS QQQ	
64	85	68	62	
78	80	75	70	
118	128	114	116	
73	89	71	72	
85	88	85	75	
74	84	73	65	
79	95	73	71	
82	95	74	72	
75	112	73	74	
77	93	101	46	
RSD / %	18	15	19	24

Analitički povrat (Pd) / %				
razrijeđeni uzorci		pročišćeni uzorci		
ICP-MS	ICP-MS QQQ	ICP-MS	ICP-MS QQQ	
2740	93	191	56	
2561	73	140	42	
2929	129	275	119	
2614	84	285	87	
2818	84	172	60	
2575	88	180	68	
2590	119	190	91	
2560	114	196	56	
2497	110	215	74	
2490	93	221	43	
RSD / %	5	19	22	35

Analitički povrat (Rh) / %				
razrijeđeni uzorci		pročišćeni uzorci		
ICP-MS	ICP-MS QQQ	ICP-MS	ICP-MS QQQ	
304	62	268	59	
291	60	257	60	
354	79	320	86	
284	66	290	67	
331	64	278	63	
306	60	249	59	
305	73	278	65	
314	66	267	68	
302	69	273	64	
303	62	359	39	
RSD / %	6	9	11	18

ICPMS - uzorci mjereni na spektrometru masa s jednim kvadrupolom

QQQ - uzorci mjereni na spektrometru masa s trostrukim kvadrupolom

RSD - relativno standardno odstupanje

4.3.2. Ispitivanja na certificiranim materijalima NIST 1648a i ERM CZ 120

U tablicama 18 i 19 prikazani su rezultati mjerenja paladija nakon razgradnje i pročišćavanja certificiranih referentnih materijala NIST 1648a i ERM CZ 120 pripremljenih na način opisan u poglavlju 3.4.9.2. Rezultati određivanja platine i rodija nakon razgradnje i pročišćavanja uzoraka certificiranih referentnih materijala NIST 1648a i ERM CZ 120 nalaze se u dodatku J7.

Tablica 18. Analitički povrat i ponovljivost određivanja paladija u razgrađenim i pročišćenim uzorcima ERM CZ 120

	Očekivana vrijednost ng mL ⁻¹	Bez pročišćavanja ng mL ⁻¹	pročišćen uzorak ng mL ⁻¹	bez pročišćavanja povrat / %	pročišćen uzorak povrat / %
	10,308	10,371	10,480	101	102
	10,184	10,330	9,921	101	97
	10,241	10,041	4,633*	98	45*
	10,176	10,252	10,334	101	102
	10,246	10,390	10,310	101	101
	10,344	10,124	10,452	98	101
	10,298	10,393	10,443	101	101
	10,220	10,331	10,441	101	102
	10,230	10,120	10,604	99	104
	10,311	10,675	10,413	103	101
N	10	10	9		
\bar{y}	10,256	10,301	10,376		
SD	0,054	0,172	0,180		
RSD	1	2	2		

N - broj uzoraka

\bar{y} - srednja vrijednost masenih koncentracija izražena u ng mL⁻¹

SD - standardno odstupanje izraženo u ng mL⁻¹

RSD - relativno standardno odstupanje

* - rezultat nije ušao u obradu zbog utvrđene eksperimentalne pogreške

Rezultati mjerenja standarda paladija dodanog na certificirane referentne materijale ERM CZ 120 i NIST 1648a pokazuju vrlo zadovoljavajuće analitičke povrate (95 % - 105 %) razgrađenih uzoraka (bez pročišćavanja), kao i onih pročišćenih (81 % - 97 %). U dodatku J6 može se vidjeti da su analitički povrati za platinu bili 97 % - 103 % za nepročišćene i 83 % - 104 % za pročišćene uzorke, dok za rodij analitički povrati iznose 97 % - 104 % za nepročišćene i 84 % - 102 % za pročišćene uzorke istih certificiranih referentnih materijala.

Tablica 19. Analitički povrat i ponovljivost određivanja paladija u razorenim i pročišćenim uzorcima NIST 1684a

	Očekivana vrijednost ng mL ⁻¹	Bez pročišćavanja ng mL ⁻¹	pročišćen uzorak ng mL ⁻¹	bez pročišćavanja povrat / %	pročišćen uzorak povrat / %
	10,482	10,370	9,811	99	94
	10,461	10,330	9,657	99	92
	10,500	10,040	9,607	96	91
	10,467	10,250	7,777*	98	74*
	10,473	10,390	8,726	99	83
	10,480	10,120	10,116	97	97
	10,448	10,390	10,430	99	100
	10,436	10,330	10,387	99	100
	10,522	10,120	10,063	96	96
	10,466	10,670	4,935*	102	47*
N	10	10	8		
\bar{y}	10,474	10,301	9,850		
SD	0,023	0,172	0,513		
RSD	0	2	5		

N - broj uzoraka

 \bar{y} - srednja vrijednost masenih koncentracija izražena u ng mL⁻¹SD - standardno odstupanje izraženo u ng mL⁻¹

RSD - relativno standardno odstupanje

* - rezultat nije ušao u obradu zbog utvrđene eksperimentalne pogreške

Dobivena je dobra ponovljivost rezultata za paladij, platinu i rodij za nepročišćene i pročišćene uzorke certificiranog referentnog materijala ERM CZ 120 (dodana poznata koncentracija Pt, Pd i Rh) - RSD < 3 %, dok je za nepročišćene i pročišćene uzorke certificiranog referentnog materijala NIST 1648a (dodana poznata koncentracija Pt, Pd i Rh) RSD < 5 %.

Kako bi se utvrdilo postoji li statistički značajna razlika između pročišćenih i nepročišćenih uzoraka ERM CZ 120 i NIST 1648a primijenjen je Studentov *t*-test nezavisnih uzoraka, a dobiveni rezultati su prikazani u tablici 20.

Tablica 20. Testiranje značajnosti razlika između nepročišćenih i pročišćenih uzoraka ($p < 0,05$, $N = 10$)

NIST 1648a			ERM CZ 120		
Pt	Pd	Rh	Pt	Pd	Rh
+	+	+	–	–	+

+ statistički značajna razlika

– nema statistički značajne razlike

Kao što se može zaključiti iz podataka prikazanih u tablici 20, nije pronađena statistički značajna razlika između pročišćenih i nepročišćenih uzoraka prilikom analize platine i paladija u certificiranom referentnom materijalu ERM CZ 120. U pročišćenim uzorcima NIST 1648a dobivene su statistički značajno niže vrijednosti, što znači da je došlo do značajnog gubitka analita prilikom pročišćavanja. Uzimajući sve u obzir, možemo zaključiti kako za ovu vrstu matrice nije potreban dodatan postupak pročišćavanja uzoraka. Na slikama u dodatku J6 može se uočiti da matrica certificiranih materijala NIST 1648a i ERM CZ 120 ne utječe na linearnost kalibracijskog pravca sva tri određivana elementa.

4.3.3. Ispitivanja na ostalim certificiranim materijalima

U cilju optimizacije metode za određivanje PGE u ostalim uzorcima iz okoliša pripravljeni su uzorci različitih referentnih materijala iz okoliša (kanalizacijski mulj, tlo, lišće). U tablicama 21-23 prikazani su rezultati određivanja paladija nakon razgradnje i pročišćavanja certificiranih referentnih materijala PT-SL1 (kanalizacijski mulj), SRM 2709 *San Joaquin Soil*, SRM 1571 *Orchard leaves* pripravljenih na način opisan u poglavlju 3.4.9.3 U dodatku J8 nalaze se rezultati određivanja platine i rodija na istim referentnim materijalima.

Tablica 21. Analitički povrat i ponovljivost određivanja paladija u nepročišćenim i pročišćenim uzorcima referentnog materijala PT-SL1 (kanalizacijski mulj)

broj uzorka	Očekivana vrijednost ng mL ⁻¹	Bez pročišćavanja ng mL ⁻¹	Pročišćen uzorak ng mL ⁻¹	Bez pročišćavanja povrat / %	Pročišćen uzorak povrat / %
1	0,698	0,930	0,862	133	123
2	0,712	0,996	0,672	140	94
3	0,705	1,211	0,967	172	137
4	0,705	1,041	0,830	148	118
5	0,705	0,949	0,839	135	119
6	0,705	1,393	1,233	198	175
\bar{y}	0,705	1,087	0,900		
SD	0,004	0,181	0,188		
RSD	1	17	21		

\bar{y} - srednja vrijednost masenih koncentracija izražena u ng mL⁻¹

SD - standardno odstupanje izraženo u ng mL⁻¹

RSD - relativno standardno odstupanje

Tablica 22. Analitički povrat i ponovljivost određivanja paladija u nepročišćenim i pročišćenim uzorcima referentnog materijala SRM 2709 *San Joaquin Soil*

broj uzorka	Očekivana vrijednost ng mL ⁻¹	bez pročišćavanja ng mL ⁻¹	pročišćen uzorak ng mL ⁻¹	bez pročišćavanja povrat / %	pročišćen uzorak povrat / %
1	0,712	0,923	0,691	130	97
2	0,705	0,960	0,692	136	98
3	0,705	0,958	0,756	136	107
4	0,705	0,953	0,678	135	96
5	0,698	0,924	0,167*	132	24*
6	0,705	0,940	0,631	133	89
$\bar{\gamma}$	0,705	0,943	0,690		
SD	0,004	0,017	0,044		
RSD	1	2	6		

$\bar{\gamma}$ - srednja vrijednost masenih koncentracija izražena u ng mL⁻¹

SD - standardno odstupanje izraženo u ng mL⁻¹

RSD - relativno standardno odstupanje

* - rezultat nije ušao u obradu zbog utvrđene eksperimentalne pogreške

Tablica 23. Analitički povrat i ponovljivost određivanja paladija u nepročišćenim i pročišćenim uzorcima referentnog materijala SRM 1571 *Orchard leaves*

broj uzorka	Očekivana vrijednost ng mL ⁻¹	bez pročišćavanja ng mL ⁻¹	pročišćen uzorak ng mL ⁻¹	bez pročišćavanja povrat / %	pročišćen uzorak povrat / %
1	0,705	0,724	0,563	103	80
2	0,705	0,702	0,655	100	93
3	0,705	0,683	0,582	97	83
4	0,705	0,678	0,658	96	93
5	0,698	0,704	0,691	101	99
6	0,705	0,701	0,670	99	95
$\bar{\gamma}$	0,704	0,699	0,636		
SD	0,003	0,016	0,052		
RSD	0	2	8		

$\bar{\gamma}$ - srednja vrijednost masenih koncentracija izražena u ng mL⁻¹

SD - standardno odstupanje izraženo u ng mL⁻¹

RSD - relativno standardno odstupanje

Rezultati pokazuju da pročišćavanjem uzoraka kanalizacijskog mulja i tla dobivamo zadovoljavajuće analitičke povrate prilikom određivanja paladija, dok pri određivanju paladija u lišću nije ni potrebno pročišćavanje uzoraka. Iz dodatka J8 vidljivo je da pročišćavanje uzoraka nije potrebno za određivanje platine i rodija u kanalizacijskom mulju, tlu i lišću, a ponovljivost određivanja bila je < 3 %. Ponovljivost određivanja Pd bila je zadovoljavajuća za

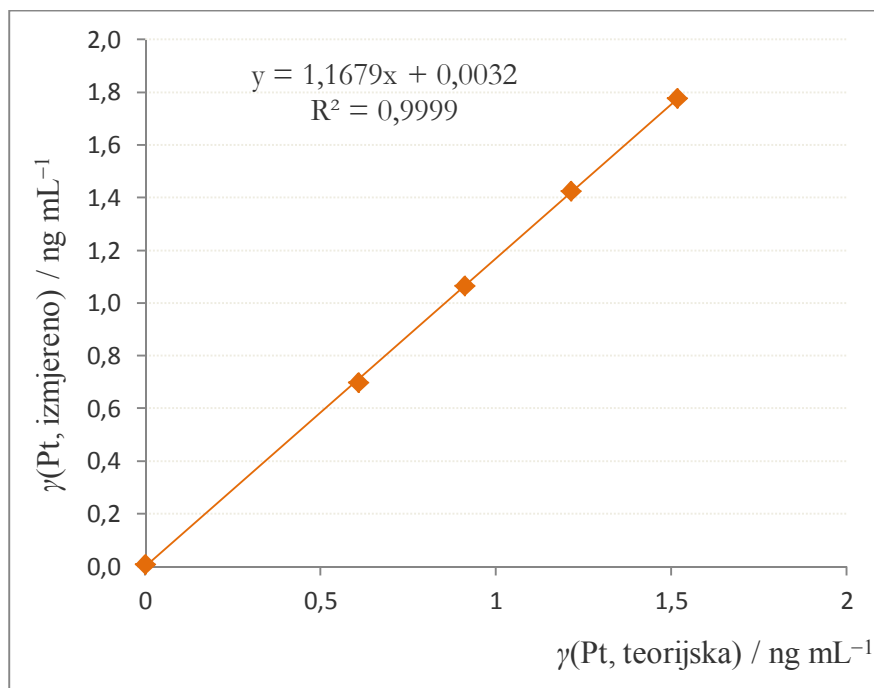
referentne materijale tla i lišća (2 % za nepročišćene uzorke), a najlošija za kanalizacijski mulj (17 % za nepročišćene i 21 % za pročišćene uzorke).

4.4. Rezultati mjerenja masenih koncentracija platine, paladija i rodija u lebdećim česticama

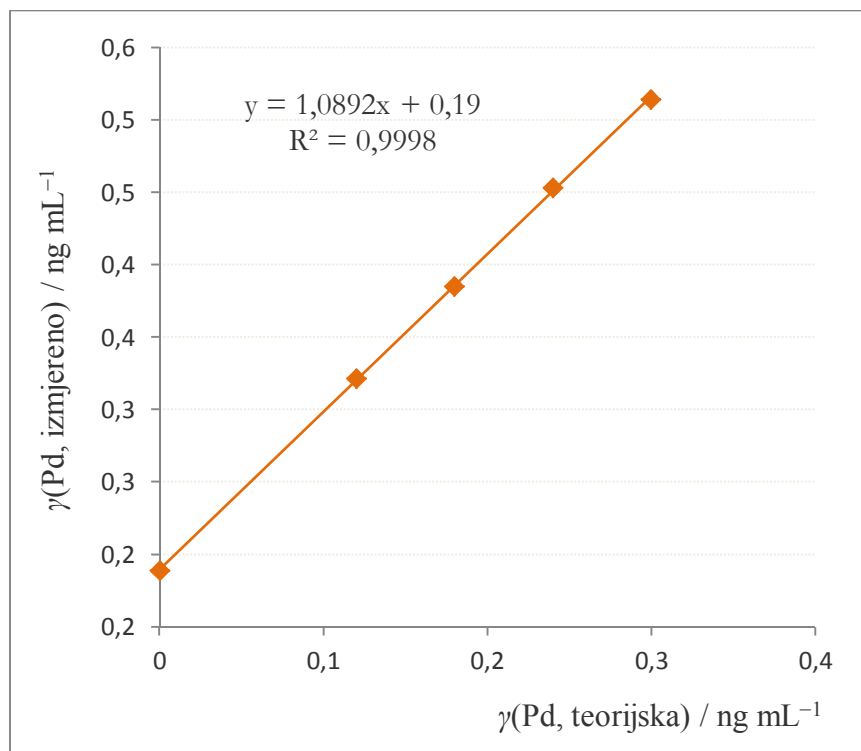
4.4.1. Metodološka ispitivanja na realnim uzorcima

Metodom dodatka smjese standarda platine, paladija i rodija realnim uzorcima ispitana je linearnost metode (slike 26-28). Priprava uzoraka za ispitivanje utjecaja matrice na realnom uzorku opisana je u poglavlju 3.4.12.

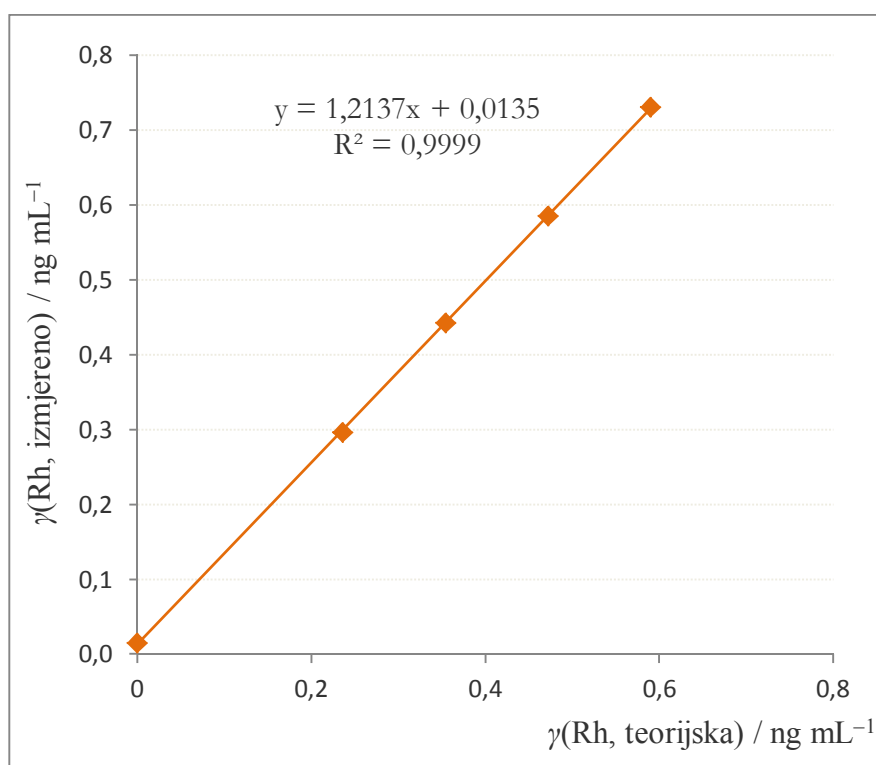
Metodom dodatka standarda na uzorak lebdećih čestica pokazalo se da ne postoji utjecaj matrice na linearnost kalibracijskih pravaca platine, paladija i rodija.



Slika 26. Odnos izmjerenih i teorijskih vrijednosti platine dobiven dodatkom smjese standarda PGE na realni uzorak lebdećih čestica.



Slika 27. Odnos izmjerenih i teorijskih vrijednosti paladija dobiven dodatkom smjese standarda PGE na realni uzorak lebdećih čestica.



Slika 28. Odnos izmjerenih i teorijskih vrijednosti rodija dobiven dodatkom smjese standarda PGE na realni uzorak lebdećih čestica.

Za ispitivanje homogenosti filter papira, četvrtine filter papira obrađene su na način opisan u 3.4.12.

Tablica 24. Ispitivanje homogenosti filter papira

$\gamma(\text{Pt}) / \text{ng mL}^{-1}$	$\gamma(\text{Pd}) / \text{ng mL}^{-1}$	$\gamma(\text{Rh}) / \text{ng mL}^{-1}$
0,01262	0,22623	0,01553
0,01008	0,18279	0,01538
0,00958	0,18437	0,01529
0,00764	0,17906	0,01274

Iz rezultata u tablici 20 vidljivo je da navedeni metali nisu homogeno raspoređeni unutar filter papira, pa se stoga u radu koristio cijeli filter papir pri razgradnji uzoraka.

4.4.2. Razine platine, paladija i rodija u zraku grada Zagreba

Sumarni rezultati mjerenja masenih koncentracija platine, paladija i rodija za sve mjerne postaje prikazani su u tablici 25. Razine masenih koncentracija elemenata PGE tijekom cijelog razdoblja uzorkovanja za mjernu postaju Sjever prikazane su na slici 29, za mjernu postaju Centar na slici 30 i za mjernu postaju Jug na slici 31. Popis uzoraka i datum njihova uzorkovanja nalaze se u tablici u dodatku J9.

Tablica 25. Razine platine, paladija i rodija na mjernim postajama Sjever, Centar i Jug za ukupno razdoblje uzorkovanja (pg m^{-3})

		N	$\bar{\gamma}$	SD	γ_{\min}	γ_{25}	γ_{50}	γ_{75}	γ_{\max}
S	Pt	95	0,488	0,379	0,068	0,202	0,394	0,671	1,895
	Pd	85	3,856	2,037	0,713	2,553	3,508	4,654	9,602
	Rh	82	0,444	0,286	$< \gamma_D$	0,236	0,374	0,555	1,580
C	Pt	97	0,934	0,511	0,269	0,569	0,795	1,175	2,984
	Pd	90	5,396	2,675	1,133	3,710	4,944	6,496	15,309
	Rh	86	0,643	0,363	$< \gamma_D$	0,366	0,564	0,824	1,814
J	Pt	95	1,047	0,609	0,295	0,624	0,952	1,329	4,151
	Pd	92	5,600	2,729	0,995	3,639	5,042	7,134	13,015
	Rh	89	0,750	0,479	0,238	0,435	0,632	0,911	2,607

N – broj uzoraka

$\bar{\gamma}$ – srednja vrijednost

SD – standardno odstupanje

γ_{\min} – najniža izmjerena vrijednost

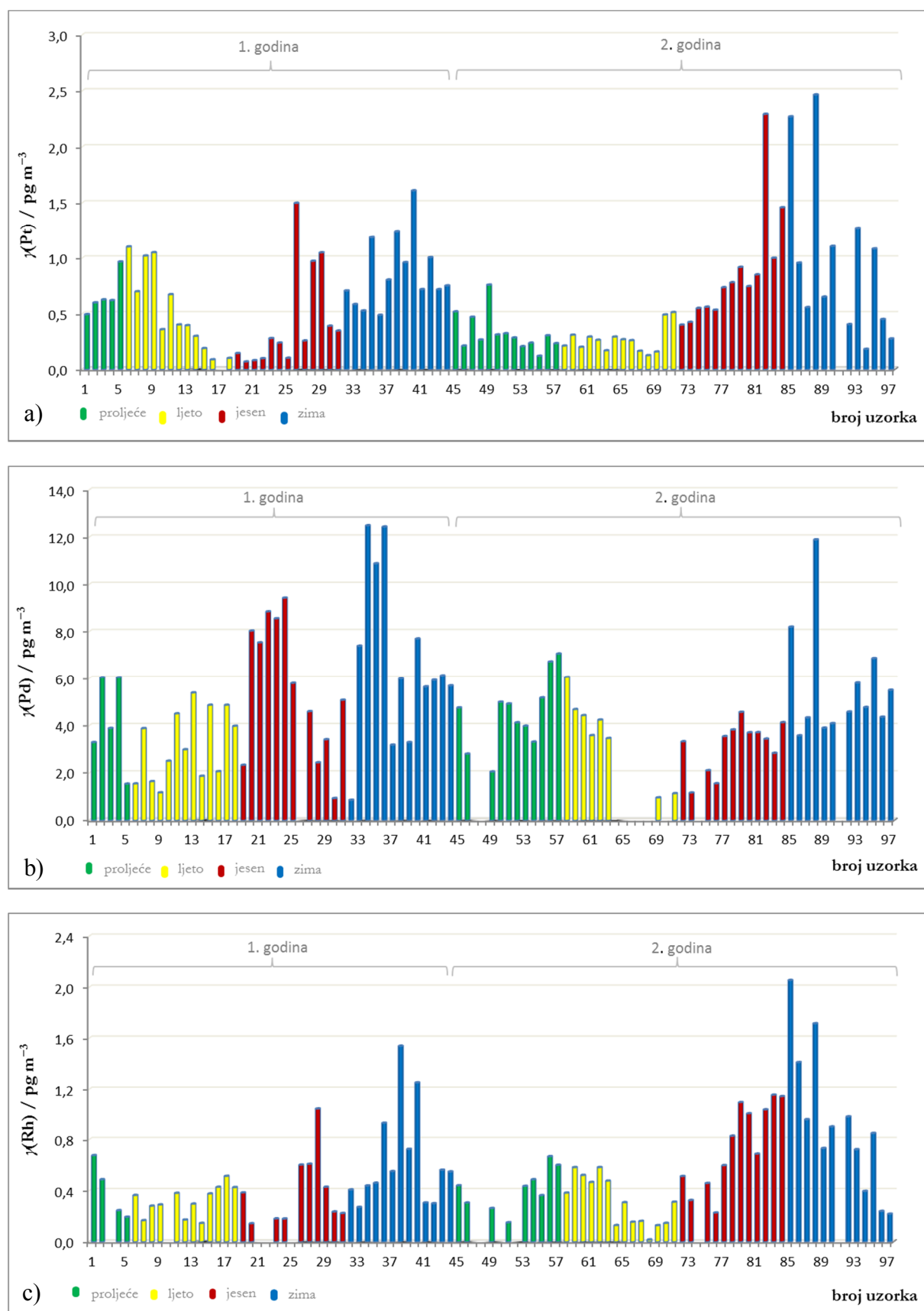
γ_{50} – median

γ_{25} – 25. percentil

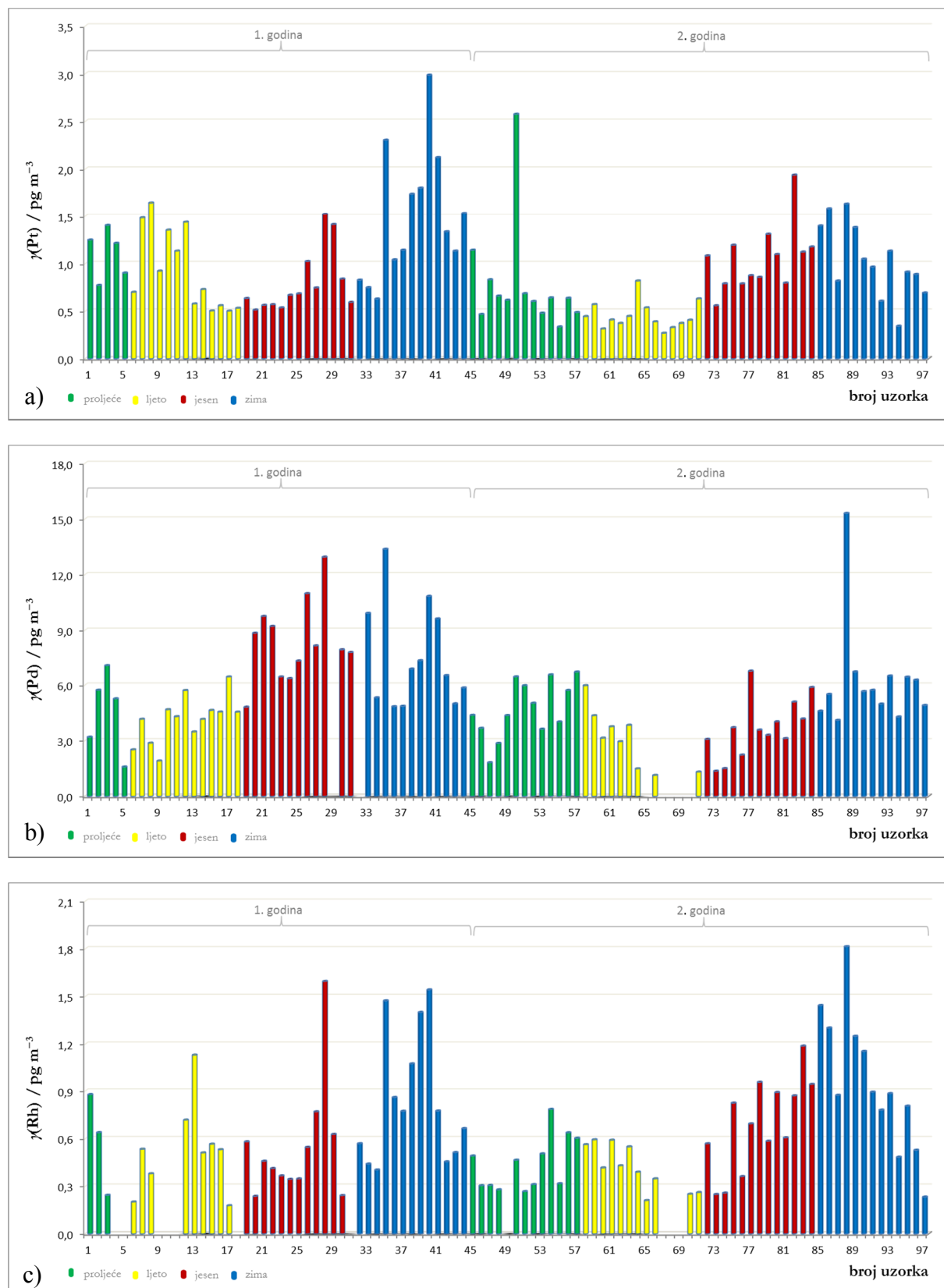
γ_{75} – 75. percentil

γ_{\max} – najviša izmjerena vrijednost

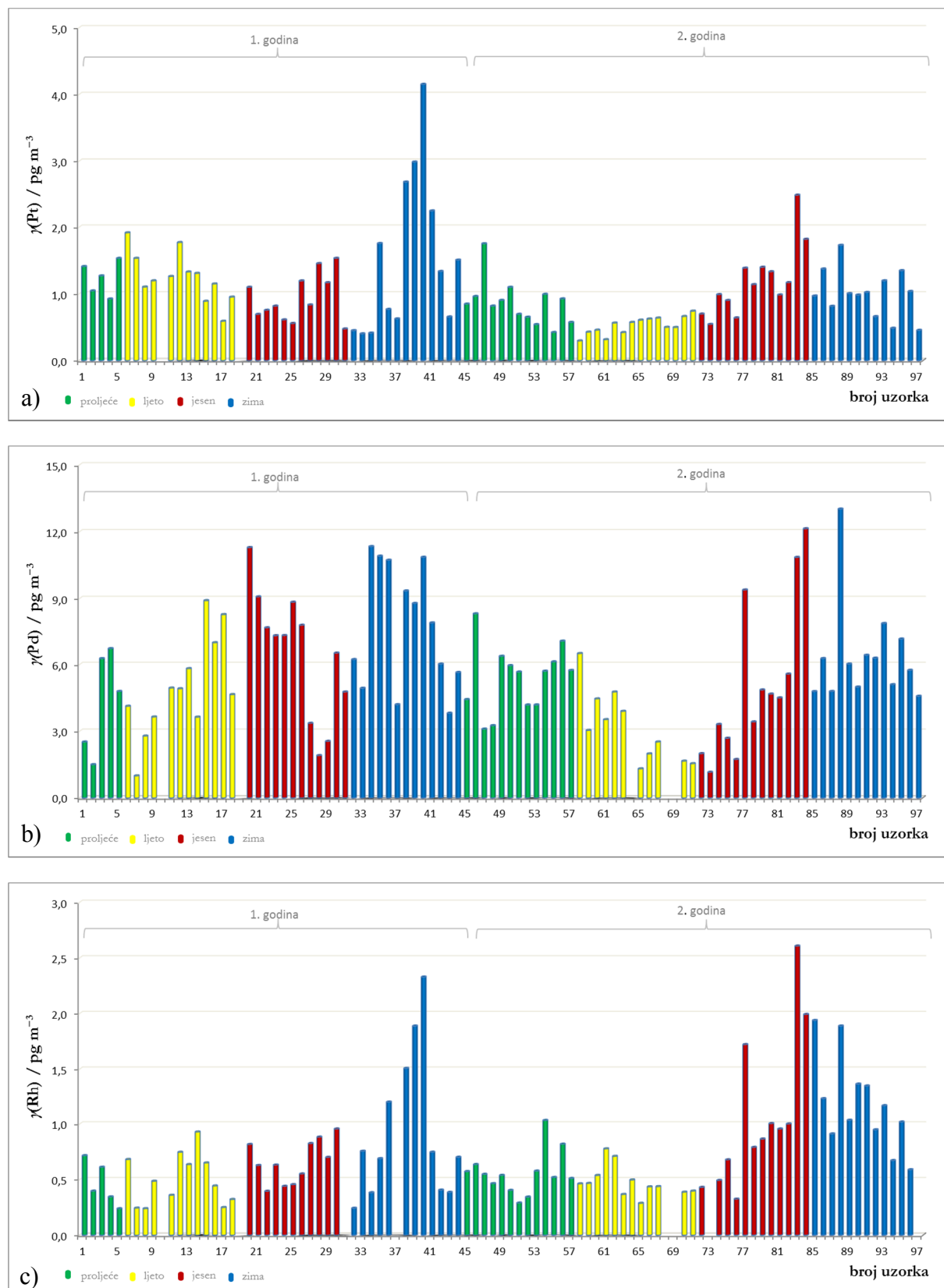
$< \gamma_D$ – niže od granice detekcije



Slika 29. Masene koncentracije na mjernoj postaji Sjever za a) platinu, b) paladij i c) rodij tijekom cijelog razdoblja uzorkovanja



Slika 30. Masene koncentracije na mjernoj postaji Centar za a) platinu, b) paladij i c) rodij tijekom cijelog razdoblja uzorkovanja



Slika 31. Masene koncentracije na mjernoj postaji Jug za a) platinu, b) paladij i c) rodi tijekom cijelog razdoblja uzorkovanja

Rezultati mjerenja masenih koncentracija platine, paladija i rodija u gradu Zagrebu prvi su takvi rezultati za ovo područje. Srednje vrijednosti za mjernu postaju Sjever iznose redom $0,488 \text{ pg m}^{-3}$, $3,856 \text{ pg m}^{-3}$ i $0,444 \text{ pg m}^{-3}$ za Pt, Pd i Rh, za mjernu postaju Centar $0,934 \text{ pg m}^{-3}$, $5,396 \text{ pg m}^{-3}$ i $0,643 \text{ pg m}^{-3}$ za Pt, Pd i Rh te za mjernu postaju Jug $1,047 \text{ pg m}^{-3}$, $5,600 \text{ pg m}^{-3}$ i $0,750 \text{ pg m}^{-3}$ za Pt, Pd i Rh. Na sve tri lokacije najviše vrijednosti dobivene su za Pd, a najniže za Rh. Noviji rezultati istraživanja²² pokazuju sličan odnos koncentracija navedenih elemenata. Odnos izmjerenih masenih koncentracija na svim mjernim postajama sličan je odnosu platine, paladija i rodija u automobilskim katalitičkim pretvornicima.⁷⁶ U početku proizvodnje katalitičkih pretvornika najčešće korišteni katalizatori bili su platina i rodij (odnos masenih udjela Pt i Rh bio je 5-20 : 1), a kasnije se počeo upotrebljavati i paladij zajedno s platinom. Odnos masenih udjela platine, paladija i rodija u pretvornicima s trostrukim djelovanjem iznosi: Pt : Pd : Rh = 0-1 : 8-16 : 1 što je vrlo slično odnosu masenih koncentracija izmjerenih na mjernoj postaji Sjever (1,1 : 8,7 : 1), Centar (1,4 : 8,4 : 1) i Jug (1,4 : 7,5 : 1). U novije vrijeme, gotovo svu platinu u pretvornicima s trostrukim djelovanjem zamjenjuje paladij.⁷⁶

Usporedbom dobivenih rezultata s drugim lokacijama u svijetu (tablica 5) i uzimajući u obzir gustoću prometa vidljivo je da razine koncentracija PGE u Zagrebu ne odstupaju značajno od onih izmjerenih na drugim sličnim lokacijama. F. Zereini i suradnici³⁹ pokazali su da prosječne godišnje koncentracije platine, paladija i rodija pronađene u frakciji PM_{10} , na urbanim lokacijama opterećenim prometom u Frankfurtu iznose redom $12,4 \text{ pg m}^{-3}$, $43,9 \text{ pg m}^{-3}$ i $3,2 \text{ pg m}^{-3}$, dok su na ruralnoj pozadinskoj postaji (Neuglobsow) bile značajno manje i to redom $1,9 \text{ pg m}^{-3}$, $2,6 \text{ pg m}^{-3}$ i $0,3 \text{ pg m}^{-3}$ za Pt, Pd i Rh. Uzimajući u obzir razlike u prometu na urbanim lokacijama u Frankfurtu i Zagrebu očekivane su niže vrijednosti mjerenih metala u gradu Zagrebu. Usporedbom ruralne pozadinske postaje Neuglobsow, gdje nema direktnog utjecaja prometa, i urbanih mjernih postaja u Zagrebu ne iznenađuju niže vrijednosti ruralne pozadinske postaje.

C. Puls i suradnici¹⁶ određivali su masene koncentracije platine i paladija na prometnoj lokaciji u Beču. Prosječne masene koncentracije bile su $9,9 \text{ pg m}^{-3}$ za Pt i $10,6 \text{ pg m}^{-3}$ za Pd, što je značajno više od masenih koncentracija izmjerenih u ovom radu. Razlog tome je intenzivniji promet u Beču (prometnica s pet prometnih traka) u odnosu na lokacije u Zagrebu. Konačno, važno je naglasiti da niti jedan sakupljač u ovom radu nije bio smješten direktno uz samu prometnicu.

4.5. Statistička analiza vremenske i prostorne raspodjele platine, paladija i rodija u lebdećim česticama u Zagrebu

Na slikama 29 - 31 vidljiv je hod masenih koncentracija svih mjerenih elemenata s povišenim vrijednostima u hladnijem razdoblju godine (jesen - zima) stoga su rezultati analizirani i zasebno po godišnjim dobima. Godišnja doba određena su na temelju vremenskih uvjeta, a ne kalendarske godine (proljeće: ožujak – svibanj; ljeto: lipanj – kolovoz; jesen: rujan – studeni; zima: prosinac – veljača). Više vrijednosti tijekom hladnijeg doba godine vjerojatno su posljedica većeg korištenja automobila, ali i nepovoljnih vremenskih uvjeta koji otežavaju cirkulaciju i izmjenu zraka.

U tablici 26 prikazani su statistički podaci za mjernu postaju Sjever (podjeljeni po godišnjim dobima), za mjernu postaju Centar u tablici 27 i za mjernu postaju Jug u tablici 28.

Tablica 26. Razine platine, paladija i rodija na mjernoj postaji Sjever (pg m^{-3})

	Razdoblje mjerjenja	N	$\bar{\gamma}$	SD	γ_{\min}	γ_{25}	γ_{50}	γ_{75}	γ_{\max}
Pt	godina 1								
	Proljeće	5	0,660	0,179	0,492	0,598	0,618	0,625	0,965
	Ljeto	12	0,530	0,369	$< \gamma_D$	0,243	0,397	0,858	1,100
	Jesen	13	0,333	0,343	$< \gamma_D$	0,098	0,197	0,299	1,151
	Zima	13	0,667	0,248	0,374	0,542	0,577	0,773	1,237
	UKUPNO	43	0,527	0,331	$< \gamma_D$	0,214	0,542	0,747	1,237
	godina 2								
	Proljeće	13	0,250	0,129	0,091	0,178	0,218	0,247	0,582
	Ljeto	14	0,203	0,089	0,096	0,129	0,200	0,224	0,393
	Jesen	13	0,664	0,395	0,306	0,422	0,572	0,705	1,762
	Zima	12	0,747	0,569	0,139	0,327	0,617	0,911	1,895
	UKUPNO	52	0,456	0,414	0,091	0,200	0,318	0,577	1,895
Pd	godina 1								
	Proljeće	5	4,155	1,922	1,533	3,287	3,881	6,036	6,036
	Ljeto	13	3,168	1,470	1,163	1,863	2,981	4,495	5,382
	Jesen	12	4,802	2,730	$< \gamma_D$	2,472	4,177	7,386	8,838
	Zima	12	5,556	2,428	2,443	4,354	4,656	7,140	9,602
	UKUPNO	42	4,434	2,345	$< \gamma_D$	2,499	4,354	5,915	9,602
	godina 2								
	Proljeće	11	3,485	1,169	1,573	2,543	3,653	3,978	5,424
	Ljeto	8	2,740	1,344	$< \gamma_D$	1,764	3,005	3,499	4,654
	Jesen	12	2,425	0,803	$< \gamma_D$	1,897	2,680	2,892	3,508
	Zima	12	4,346	1,827	2,745	3,235	3,592	4,868	9,142
	UKUPNO	43	3,291	1,506	$< \gamma_D$	2,639	3,169	3,781	9,142
Rh	godina 1								
	Proljeće	4	0,400	0,224	0,193	0,219	0,365	0,581	0,675
	Ljeto	12	0,319	0,116	$< \gamma_D$	0,225	0,329	0,402	0,513
	Jesen	10	0,321	0,216	$< \gamma_D$	0,142	0,254	0,462	0,804
	Zima	13	0,490	0,297	0,208	0,312	0,421	0,557	1,183
	UKUPNO	39	0,385	0,230	$< \gamma_D$	0,208	0,353	0,462	1,183
	godina 2								
	Proljeće	9	0,316	0,125	$< \gamma_D$	0,234	0,334	0,374	0,513
	Ljeto	10	0,303	0,121	$< \gamma_D$	0,236	0,325	0,400	0,447
	Jesen	12	0,581	0,256	$< \gamma_D$	0,373	0,582	0,821	0,888
	Zima	12	0,715	0,432	$< \gamma_D$	0,429	0,672	0,918	1,580
	UKUPNO	43	0,498	0,322	$< \gamma_D$	0,249	0,400	0,692	1,580

N – broj uzoraka

 $\bar{\gamma}$ – srednja vrijednost

SD – standardno odstupanje

 γ_{\min} – najniža izmjerena vrijednost γ_{50} – median γ_{25} – 25. percentil γ_{75} – 75. percentil γ_{\max} – najviša izmjerena vrijednost $< \gamma_D$ – niže od granice detekcije

Tablica 27. Razine platine, paladija i rodija na mjernoj postaji Centar (pg m^{-3})

	Razdoblje mjerenja	N	$\bar{\gamma}$	SD	γ_{\min}	γ_{50}	γ_{25}	γ_{75}	γ_{\max}
Pt	godina 1								
	Proljeće	5	1,107	0,262	0,770	0,900	1,214	1,248	1,402
	Ljeto	13	0,928	0,425	0,501	0,557	0,728	1,352	1,643
	Jesen	13	0,792	0,331	0,513	0,569	0,667	0,838	1,522
	Zima	13	1,486	0,687	0,628	1,039	1,335	1,800	2,984
	UKUPNO	44	1,073	0,549	0,501	0,630	0,911	1,406	2,984
	godina 2								
	Proljeće	13	0,781	0,574	0,334	0,486	0,637	0,684	2,574
	Ljeto	14	0,450	0,145	0,269	0,372	0,406	0,536	0,817
	Jesen	13	1,044	0,343	0,557	0,795	1,081	1,175	1,937
	Zima	13	1,029	0,386	0,342	0,817	0,963	1,379	1,632
	UKUPNO	53	0,819	0,451	0,269	0,479	0,691	1,081	2,574
Pd	godina 1								
	Proljeće	5	4,567	2,168	1,587	3,196	5,265	5,730	7,055
	Ljeto	13	4,152	1,236	1,911	3,478	4,302	4,640	6,444
	Jesen	12	8,379	2,191	4,813	6,875	8,057	9,484	12,950
	Zima	12	7,527	2,781	4,841	5,159	6,694	9,767	13,375
	UKUPNO	42	6,373	2,793	1,587	4,550	5,792	7,952	13,375
	godina 2								
	Proljeće	13	4,705	1,525	1,817	3,672	4,374	5,972	6,710
	Ljeto	9	3,106	1,600	1,133	1,489	3,143	3,837	5,973
	Jesen	13	3,678	1,574	1,362	3,078	3,579	4,179	6,759
	Zima	13	6,231	2,860	4,104	4,906	5,655	6,436	15,309
	UKUPNO	48	4,540	2,269	1,133	3,223	4,320	5,802	15,309
Rh	godina 1								
	Proljeće	3	0,586	0,320	0,243	0,243	0,638	0,877	0,877
	Ljeto	9	0,527	0,286	$< \gamma_D$	0,379	0,531	0,565	1,131
	Jesen	12	0,544	0,367	0,237	0,345	0,435	0,603	1,595
	Zima	13	0,841	0,407	0,403	0,512	0,772	1,076	1,542
	UKUPNO	37	0,648	0,376	$< \gamma_D$	0,403	0,546	0,772	1,595
	godina 2								
	Proljeće	12	0,439	0,169	0,267	0,305	0,390	0,553	0,784
	Ljeto	11	0,418	0,141	0,210	0,261	0,416	0,562	0,593
	Jesen	13	0,692	0,289	0,249	0,568	0,694	0,891	1,188
	Zima	13	0,957	0,430	0,232	0,780	0,883	1,249	1,814
	UKUPNO	49	0,639	0,357	0,210	0,347	0,568	0,870	1,814

N – broj uzoraka

 $\bar{\gamma}$ – srednja vrijednost

SD – standardno odstupanje

 γ_{\min} – najniža izmjerena vrijednost γ_{50} – median γ_{25} – 25. percentil γ_{75} – 75. percentil γ_{\max} – najviša izmjerena vrijednost $< \gamma_D$ – niže od granice detekcije

Tablica 28. Razine platine, paladija i rodija na mjernoj postaji Jug ($\mu\text{g m}^{-3}$)

	Razdoblje mjerenja	N	$\bar{\gamma}$	SD	γ_{\min}	γ_{50}	γ_{25}	γ_{75}	γ_{\max}
Pt	godina 1								
	Proljeće	5	1,237	0,251	0,925	1,045	1,270	1,411	1,532
	Ljeto	12	1,250	0,368	0,590	1,027	1,229	1,431	1,915
	Jesen	12	0,933	0,350	0,475	0,653	0,826	1,182	1,534
	Zima	13	1,538	1,183	0,402	0,627	1,336	2,256	4,151
	UKUPNO	42	1,247	0,735	0,402	0,755	1,158	1,507	4,151
	godina 2								
	Proljeće	13	0,860	0,333	0,423	0,651	0,848	0,962	1,751
	Ljeto	14	0,523	0,131	0,295	0,427	0,531	0,624	0,741
	Jesen	13	1,192	0,526	0,543	0,902	1,140	1,386	2,492
	Zima	13	1,006	0,359	0,454	0,814	1,005	1,196	1,728
	UKUPNO	53	0,888	0,432	0,295	0,573	0,818	1,037	2,492
Pd	godina 1								
	Proljeće	5	4,365	2,297	1,500	2,517	4,791	6,266	6,751
	Ljeto	12	4,974	2,261	$< \gamma_D$	3,639	4,780	6,415	8,903
	Jesen	12	6,538	2,845	1,908	4,062	7,335	8,317	11,288
	Zima	13	7,743	2,748	3,811	5,642	7,905	10,719	11,331
	UKUPNO	42	6,205	2,812	$< \gamma_D$	4,124	6,122	8,277	11,331
	godina 2								
	Proljeće	13	5,392	1,505	3,099	4,185	5,702	6,121	8,313
	Ljeto	11	3,199	1,617	1,312	1,656	3,038	4,456	6,495
	Jesen	13	5,098	3,536	1,159	2,686	4,503	5,573	12,131
	Zima	13	6,389	2,225	4,574	4,989	6,024	6,417	13,015
	UKUPNO	50	5,092	2,576	1,159	3,309	4,788	6,271	13,015
Rh	godina 1								
	Proljeće	5	0,462	0,197	0,238	0,345	0,397	0,611	0,716
	Ljeto	12	0,499	0,227	0,239	0,285	0,464	0,665	0,928
	Jesen	11	0,662	0,191	0,396	0,455	0,632	0,825	0,955
	Zima	12	0,936	0,660	0,243	0,396	0,724	1,352	2,328
	UKUPNO	40	0,670	0,433	0,238	0,391	0,630	0,751	2,328
	godina 2								
	Proljeće	13	0,558	0,195	0,290	0,464	0,538	0,577	1,032
	Ljeto	12	0,480	0,140	0,287	0,392	0,450	0,517	0,777
	Jesen	12	1,072	0,690	0,325	0,586	0,910	1,363	2,607
	Zima	12	1,176	0,418	0,589	0,930	1,099	1,358	1,938
	UKUPNO	49	0,816	0,508	0,287	0,464	0,636	1,004	2,607

N – broj uzoraka

 $\bar{\gamma}$ – srednja vrijednost

SD – standardno odstupanje

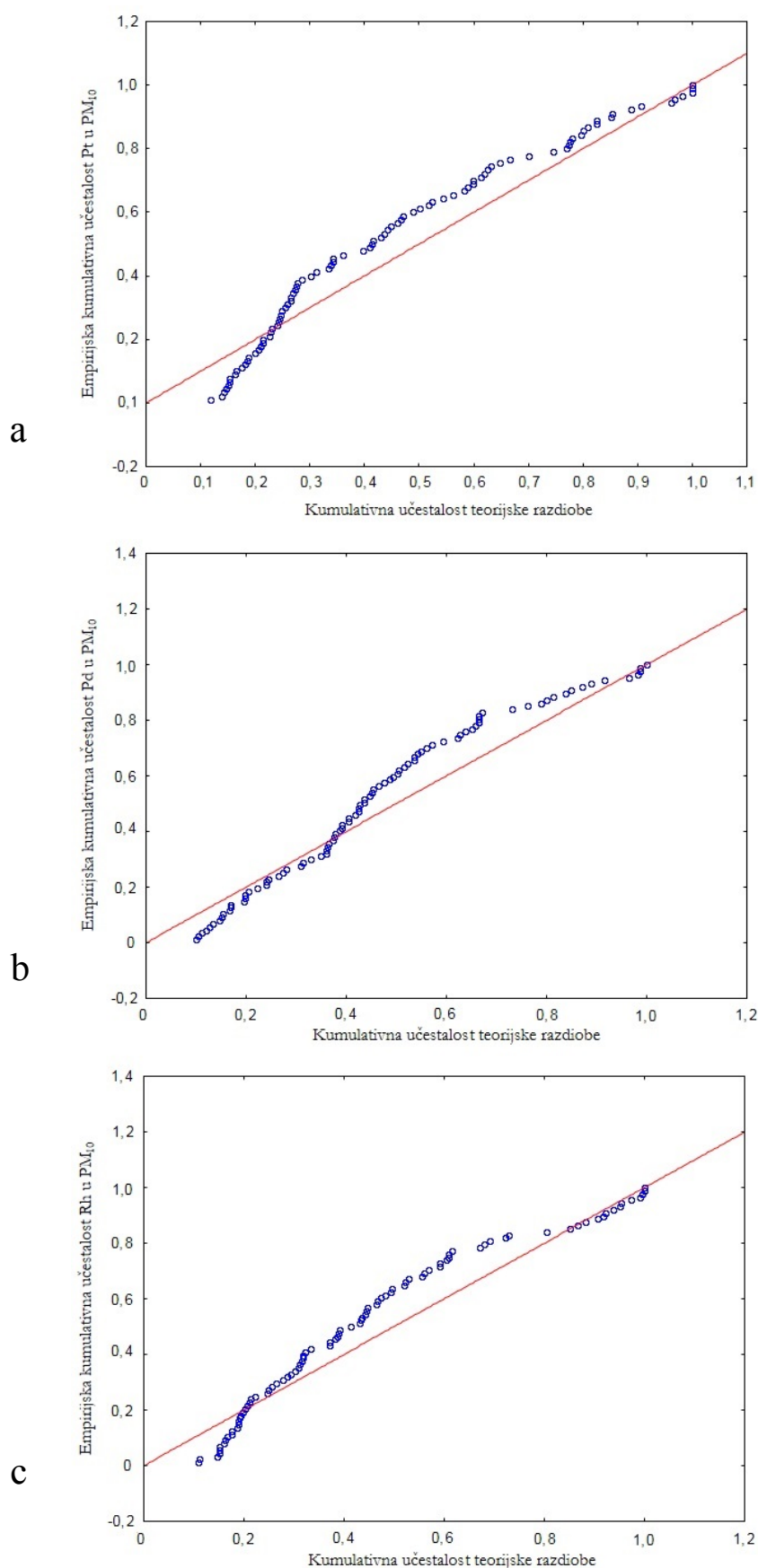
 γ_{\min} – najniža izmjerena vrijednost γ_{50} – median γ_{25} – 25. percentil γ_{75} – 75. percentil γ_{\max} – najviša izmjerena vrijednost $< \gamma_D$ – niže od granice detekcije

Kako bi se odabrala odgovarajuća statistička metoda za ispitivanje značajnosti razlika u razinama platine, paladija i rodija pristupilo se određivanju raspodjele izmjerenih masenih koncentracija navedenih metala.

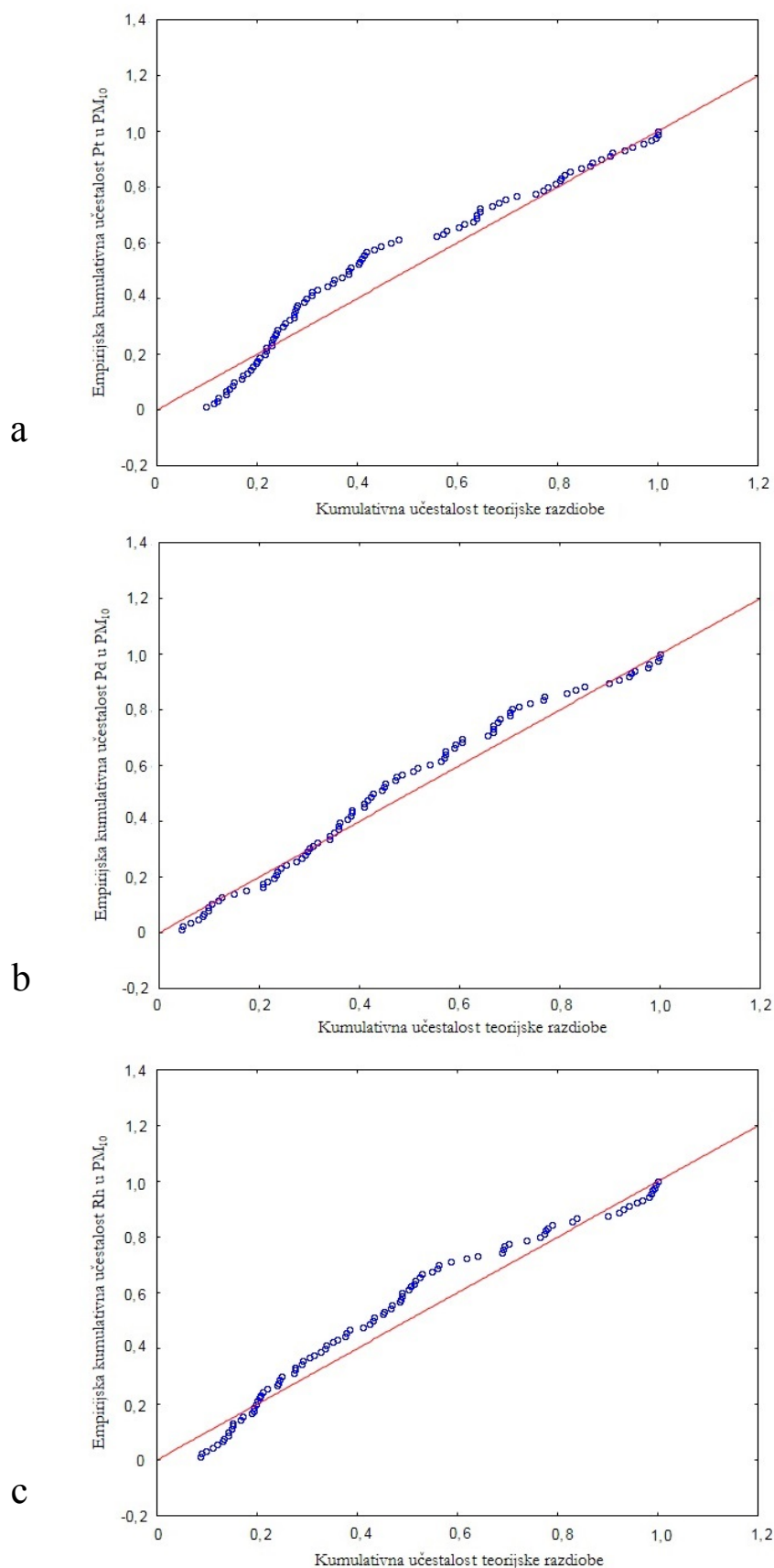
Pretpostavljeno je da su koncentracije platine, paladija i rodija izmjerene u urbanom području grada Zagreba raspoređene prema normalnoj raspodjeli. Ova pretpostavka ispitana je primjenom tzv. *Probability-probability plot*, gdje su prikazane kumulativne učestalosti empirijskih vrijednosti nasuprot kumulativnim teorijskim očekivanim vrijednostima za definiranu raspodjelu. Ukoliko se sve točke na grafu nađu na dijagonalnoj liniji (s odsječkom 0 i nagibom 1) teorijski predviđena raspodjela dobro odgovara raspodjeli izmjerenih podataka. Parametri teorijske raspodjele moraju biti određeni prilikom izrade ovakvih grafova, ali nisu bitni za interpretaciju krivulje.

Rezultati usporedbe kumulativnih učestalosti empirijskih (izmjerenih) vrijednosti s pretpostavljenom normalnom razdiobom prikazani su na slici 32 za mjernu postaju Sjever, na slici 33 za mjernu postaju Centar i na slici 34 za mjernu postaju Jug za ukupno vrijeme uzorkovanja kao i za svaki element zasebno.

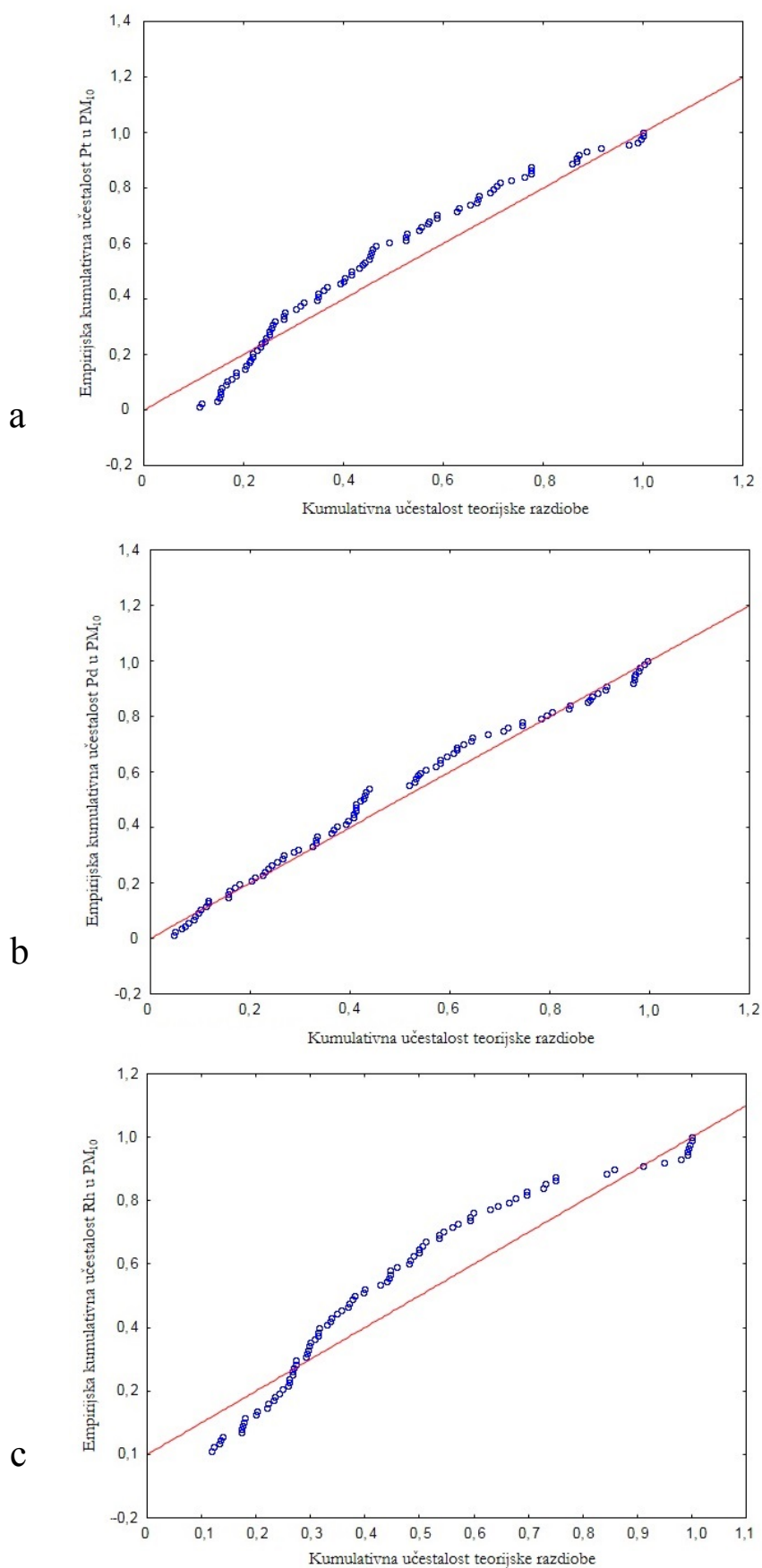
Rezultati za paladij pokazuju dobro slaganje empirijskih vrijednosti s pretpostavljenom normalnom razdiobom na mjernim postajama Centar i Jug, dok rezultati za ostale elemente teže lognormalnoj razdiobi.



Slika 32. Usporedba kumulativnih učestalosti empirijskih vrijednosti s pretpostavljenom normalnom razdiobom za mjernu postaju Sjever za a) platinu, b) paladij i c) rodij.



Slika 33. Usporedba kumulativnih učestalosti empirijskih vrijednosti s pretpostavljenom normalnom razdiobom za mjernu postaju Centar za a) platinu, b) paladij i c) rodij.



Slika 34. Usporedba kumulativnih učestalosti empirijskih vrijednosti s pretpostavljenom normalnom razdiobom za mjernu postaju Jug za a) platinu, b) paladij i c) rodij.

Kako bi se utvrdilo postoji li razlika između masenih koncentracija elemenata izmjerenih u 1. i 2. godini mjerenja, podaci su statistički obrađeni primjenom Studentovog *t*-testa nezavisnih uzoraka, a odgovarajući rezultati prikazani su u tablici 29. U tablici 30 prikazani su rezultati Studentovog *t*-testa nezavisnih uzoraka masenih koncentracija elemenata PGE za svaku sezonu mjerenja. Studentov *t*-test nezavisnih uzoraka također je primijenjen kako bi se utvrdilo postoji li razlika masenih koncentracija PGE između mjernih postaja za ukupno razdoblje uzorkovanja. Dobiveni rezultati prikazani su u tablici 31.

Tablica 29. Statistička značajnost razlike između masenih koncentracija platine, paladija i rodija izmjerenih u 1. i 2. godini mjerenja (Studentov *t*-test nezavisnih uzoraka, $p < 0,05$)

	SJEVER	CENTAR	JUG
Pt	–	+	+
Pd	+	+	–
Rh	–	–	–

+ statistički značajna razlika

– nema statistički značajne razlike

Statistički značajna razlika ($p < 0,05$) između prve i druge godine mjerenja pronađena je na mjernim postajama Centar i Jug za masene koncentracije platine te na mjernim postajama Sjever i Centar za masene koncentracije paladija s višim izmjerenim koncentracijama u prvoj godini mjerenja. Statistički značajne razlike nisu pronađene za razine rodija niti na jednoj mjernoj postaji.

Tablica 30. Statistička značajnost razlika između masenih koncentracija platine, paladija i rodija izmjerenih u 1. i 2. godini mjerenja, po sezonama (Studentov *t*-test nezavisnih uzoraka, $p < 0,05$)

		Pt	Pd	Rh
Proljeće	Sjever	+	–	–
	Centar	–	–	–
	Jug	+	–	+
Ljeto	Sjever	+	–	–
	Centar	+	+	–
	Jug	+	+	–
Jesen	Sjever	+	+	+
	Centar	–	+	–
	Jug	–	–	–
Zima	Sjever	–	–	–
	Centar	+	–	–
	Jug	–	–	–

+ statistički značajna razlika

– nema statistički značajne razlike

Analizom rezultata po sezonama za svaku mjernu postaju dobivaju se statistički značajne razlike ($p < 0,05$) za razine platine u proljeće na mjernoj postaji Sjever ($0,660 \text{ pg m}^{-3}$), u proljeće ($1,237 \text{ pg m}^{-3}$) i ljeto ($1,250 \text{ pg m}^{-3}$) na mjernoj postaji Jug te u ljeto ($0,928 \text{ pg m}^{-3}$) na mjernoj postaji Centar s višim vrijednostima izmjerenim u prvoj godini mjerenja. Statistički više vrijednosti za paladij nađene su u proljeće ($4,567 \text{ pg m}^{-3}$) i u jesen prve godine mjerenja ($8,378 \text{ pg m}^{-3}$) na mjernoj postaji Centar, zatim u ljeto na mjernoj postaji Jug ($4,974 \text{ pg m}^{-3}$) te u jesen ($4,802 \text{ pg m}^{-3}$) na mjernoj postaji Sjever prvu godinu mjerenja. Što se tiče razina rodija, statistički značajne razlike nađene su u jesen na mjernoj postaji Sjever ($0,581 \text{ pg m}^{-3}$) te u zimi ($0,957 \text{ pg m}^{-3}$) na mjernoj postaji Centar u drugoj godini mjerenja.

Promatrajući razlike u izmjerenim koncentracijama s obzirom na godišnja doba (tablice 26-28) ustanovljeno je da se zima statistički značajno razlikovala od ljeta na svim mjernim postajama i za sve izmjerene elemente (zimi su izmjerene značajno više koncentracije PGE u PM_{10} u odnosu na ljeto).

Tablica 31. Statistička značajnost razlika između masenih koncentracija platine, paladija i rodija izmjerjenim na različitim postajama (Studentov t -test nezavisnih uzoraka, $p < 0,05$)

	Pt		Pd		Rh	
	Centar	Jug	Centar	Jug	Centar	Jug
Sjever	+	+	+	+	+	+
Centar		–		–		–

+ statistički značajna razlika

– nema statistički značajne razlike

Prosječne koncentracije PGE u PM_{10} rasle za sva tri elementa u smjeru $S < C < J$. Rezultati prostorne raspodjele masenih koncentracija platine, paladija i rodija pokazuju statistički značajne razlike ($p < 0,05$) između mjernih postaja Sjever i Centar te Sjever i Jug za ukupno razdoblje mjerenja s višim koncentracijama PGE u PM_{10} izmjerenim na mjernim postajama Centar odnosno Jug.

U razdoblju od 01.02.2016. do 06.03.2017. na mjernoj postaji Sjever provedena su i mjerenja platine, paladija i rodija u frakciji lebdećih čestica $\text{PM}_{2,5}$, a sumarni podaci prikazani su u tablici 32.

Tablica 32. Razine platine, paladija i rodija u $PM_{2,5}$ frakciji lebdećih čestica na mjernoj postaji Sjever ($pg\ m^{-3}$) za razdoblje 01.02.2016. do 06.03.2017.

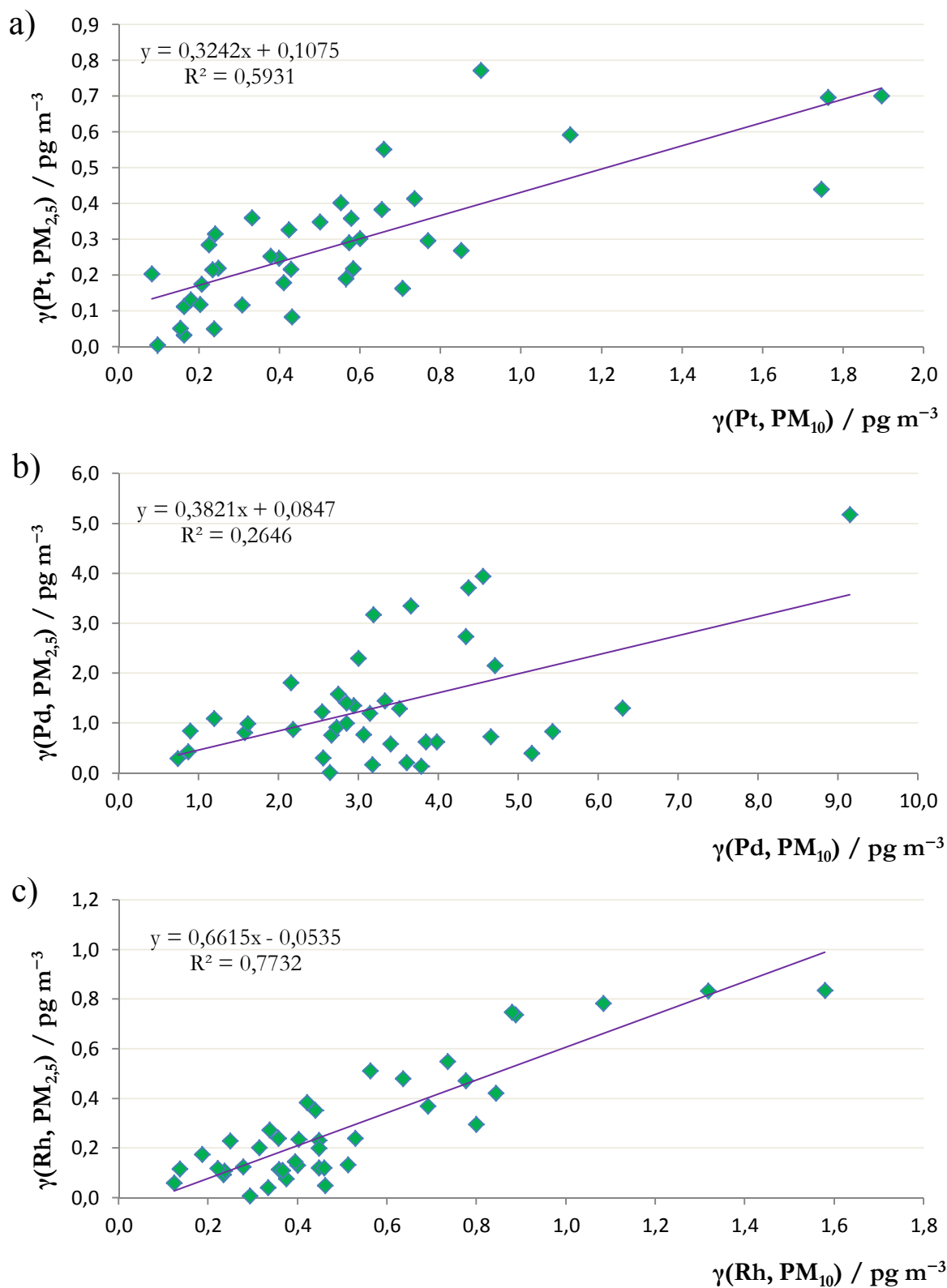
	N	$N < \gamma_D$	$\bar{\gamma}$	SD	γ_{min}	γ_{25}	γ_{50}	γ_{75}	γ_{max}
Pt	57	5	0,275	0,191	$< \gamma_D$	0,136	0,234	0,334	0,899
Pd	57	19	1,458	1,315	$< \gamma_D$	0,566	0,969	2,156	5,223
Rh	57	13	0,305	0,239	$< \gamma_D$	0,120	0,240	0,448	0,919

N – ukupni broj uzoraka	γ_{25} – 25. percentil
$\bar{\gamma}$ – srednja vrijednost	γ_{75} – 75. percentil
SD – standardno odstupanje	γ_{max} – najviša izmjerena vrijednost
γ_{min} – najniža izmjerena vrijednost	$N < \gamma_D$ – broj uzoraka s koncentracijama
γ_{50} – median	nižim od granice detekcije

Rezultati dobiveni mjerenjem Pt, Pd i Rh u $PM_{2,5}$ frakciji lebdećih čestica pokazuju da je čak 33% uzoraka Pd, 23% uzoraka Rh i 9% uzoraka Pt bilo ispod granice detekcije metode. Najviše vrijednosti izmjerene su za Pd, dok su vrijednosti za Pd i Rh približno iste. Mogući razlog sličnih vrijednosti za Pt i Rh, kao i malo veće vrijednosti dobivene za Rh, može biti i u činjenici da je veći broj uzoraka Rh ispod granice detekcije metode.

Rezultati regresijske analize masenih koncentracija platine, paladija i rodija u frakcijama lebdećih čestica PM_{10} i $PM_{2,5}$ prikazani na slici 35 pokazuju da je 66 % rodija prisutnog u frakciji PM_{10} sadržano u frakciji $PM_{2,5}$, dok se samo 38 % paladija odnosno 32 % platine prisutnih u frakciji PM_{10} nalazi u i frakciji $PM_{2,5}$. Najlošija korelacija ($R^2=0,26$) dobivena je za paladij što može biti posljedica otežanog mjerenja razina paladija u zraku (blizu granica detekcije metode). U tablici 32 naveden je broj izmjerenih uzoraka ispod granica detekcije te za paladij on iznosi 19 što je 33 % od ukupnog broja uzoraka. Stoga bi se za određivanje paladija u frakciji lebdećih čestica $PM_{2,5}$ trebali sakupljati uzorci iz većih volumena zraka ili kroz dulji vremenski period. Mjerna postaja Sjever, na kojoj su provedena mjerenja, smještena je u blizini prometnice s umjerenom gustoćom prometa, tako da promet može biti jedan od izvora sitnijih frakcija lebdećih čestica. Isto tako, resuspenzija prašine u zrak uz prometnice također je mogući izvor platine, paladija i rodija u lebdećim česticama.

Na slici 35 prikazana je korelacija između koncentracija Pt, Pd i Rh u PM_{10} i $PM_{2,5}$ frakciji lebdećih čestica (za uzorke s koncentracijama Pt, Pd i Rh iznad granice detekcije metode).



Slika 35. Odnos između masenih koncentracija platine (a), paladija (b) i rodija (c) u PM_{10} i $PM_{2,5}$ frakciji lebdećih čestica

Odnos između masenih koncentracija Pt, Pd i Rh i ostalih izmjerenih metala (vanadija, mangana, željeza, nikla, bakra, cinka, arsena, kadmija i olova) s lebdećim česticama (PM₁₀) ispitana je korelacijskom analizom za svaku mjernu postaju odvojeno. Tablice s korelacijskim koeficijentima prikazane su u dodatku J10. Na mjernoj postaji Sjever pronađene su statistički značajne pozitivne korelacije (korelacijski koeficijenti 0,32 – 0,93) sa svim elementima, jedino paladij i rodij nisu korelirali sa Zn, a paladij s V, Ni, Zn i As. Na mjernoj postaji Centar također su pronađene statistički značajne pozitivne korelacije (korelacijski koeficijenti 0,31 – 0,96) sa svim elementima, osim što platina i rodij nisu značajno korelirali s vanadijem, a paladij nije korelirao s V, Mn, Ni i As. Slični rezultati dobiveni su za platinu i rodij na mjernoj postaji Jug (korelacijski koeficijenti 0,31 – 0,98), ali tamo paladij nije korelirao s V, Fe, Ni i As.

Faktorska analiza omogućava određivanje manjeg broja varijabli iz velikog broja promatranih varijabli i omogućava bolji pregled povezanosti većeg broja onečišćujućih tvari. Faktorska analiza provedena je nad ukupno 12 varijabli, izdvajanjem glavnih komponenata uz uvjet da su vlastite vrijednosti veće od 1 i uz *varimax rotaciju*. Promatrane varijable bile su masene koncentracije platine, paladija, rodija, vanadija, mangana, željeza, nikla, bakra, cinka, arsena, kadmija i olova, a faktorska analiza provedena je za kalendarsku godinu 2016. U tablici 33 prikazani su rezultati faktorske analize za mjernu postaju Sjever, u tablici 34 za mjernu postaju Centar i u tablici 35 za mjernu postaju Jug.

Tablica 33. Rezultati faktorske analize masenih koncentracija metala na mjernoj postaji Sjever (razdoblje uzorkovanja 2016. godina)

varijabla	Faktor 1	Faktor 2	Faktor 3
Pt	0,76	0,14	0,46
Pd	0,85	0,07	-0,04
Rh	0,74	0,05	0,56
V	0,03	0,33	0,69
Mn	0,41	0,72	0,47
Fe	0,38	0,74	0,39
Ni	0,17	0,06	0,86
Cu	0,82	0,23	0,38
Zn	-0,05	0,85	0,00
As	0,27	0,18	0,79
Cd	0,56	0,16	0,75
Pb	0,53	0,15	0,71
% varijance	58,4	11,9	9,3

Faktor značajnosti >0,70

Tablica 34. Rezultati faktorske analize masenih koncentracija metala na mjernoj postaji Centar (razdoblje uzorkovanja 2016. godina)

Varijabla	Faktor 1	Faktor 2
Pt	0,36	0,83
Pd	-0,06	0,77
Rh	0,33	0,87
V	0,94	-0,05
Mn	0,81	0,26
Fe	0,83	0,29
Ni	0,88	0,22
Cu	0,71	0,52
Zn	0,64	0,72
As	0,80	0,41
Cd	0,66	0,69
Pb	0,71	0,59
% varijance	68,0	13,4

Faktor značajnosti >0,70

Tablica 35. Rezultati faktorske analize masenih koncentracija metala na mjernoj postaji Jug (razdoblje uzorkovanja 2016. godina)

Varijabla	Faktor 1	Faktor 2
Pt	0,35	0,83
Pd	-0,03	0,77
Rh	0,31	0,87
V	0,90	-0,07
Mn	0,88	0,24
Fe	0,91	0,25
Ni	0,86	0,22
Cu	0,77	0,52
Zn	0,71	0,63
As	0,82	0,37
Cd	0,72	0,65
Pb	0,75	0,49
% varijance	69,2	13,4

Faktor značajnosti >0,70

Faktorska analiza provedena na masenim koncentracijama metala mjerenih tijekom 2016. godine na mjernoj postaji Sjever izdvojila je tri faktora koji ukupno objašnjavaju 79,6 % varijance. Grupiranje metala može ukazivati na zajedničko porijeklo metala izdvojenih u jednom faktoru i na tri odvojena izvora onečišćenja (dobivena su tri faktora). Platina, paladij i rodij grupirali su se zajedno s bakrom što ukazuje kako bi izvor onečišćenja mogao biti promet zbog trošenja automobilskih katalizatora i guma. Drugi faktor izdvojio je mangan, željezo i cink što ukazuje na antropogeni izvor onečišćenja, dok treći je treći faktor izdvojio

nikal, arsen, kadmij i olovo (granično vanadij) također ukazujući na antropogeni izvor onečišćenja koji bi u ovom slučaju mogla biti resuspenzija prašine sa ceste.

Faktorska analiza masenih koncentracija metala mjerenih tijekom 2016. godine na mjernim postajama Centar i Jug izdvojila je po dva vrlo slična faktora. Ovi faktori doprinose ukupnoj varijanci s 81,4 % na postaji Centar i 82,6 % na postaji Jug. Drugi faktor grupirao je platinu, paladij i rodij čije izvore onečišćenja možemo pripisati prometu, odnosno trošenju automobilske katalitičke pretvornika, naročito s obzirom na graničnu značajnost cinka i kadmija u ovom faktoru. Prvi faktor je na obje mjerne postaje grupirao sve ostale metale zajedno što upućuje da bi izvor mogla biti resuspendirana prašina s ceste.

5. ZAKLJUČAK

Razrađena je metoda za određivanje platine, paladija i rodija u lebdećim česticama u zraku. Postupak pripreme uzoraka lebdećih čestica obuhvaćao je mikrovalnu razgradnju u kiselini pod povišenim tlakom i temperaturom te analizu tehnikom spektrometrije masa uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-MS). Na temelju provedenih istraživanja moguće je zaključiti sljedeće:

- ✓ praćenjem stabilnosti standarda i modelnih uzoraka navedenih metala u različitim otapalima tijekom vremenskog perioda od dva mjeseca nađeno je da je za pripravu uzoraka najbolje koristiti smjesu otapala 5 % HNO_3 / 1 % HCl (v/v);
- ✓ usporedbom različitih vrsta filter papira kao medija za uzorkovanje ustanovljeno je da su najniže granice detekcije metode dobivene uz filtre od nitrirane celuloze (0,028 pg m^{-3} za Pt, 0,120 pg m^{-3} za Pd i 0,021 pg m^{-3} za Rh) te uz filtre od kvarcnih vlakana proizvođača Pall (0,045 pg m^{-3} za Pt, 0,908 pg m^{-3} za Pd i 0,177 pg m^{-3} za Rh). Filtri od kvarcnih vlakana pokazali su bolja svojstva prilikom uzorkovanja te omogućili održavanje stabilnog protoka zraka ($\approx 100 \text{ m}^3$ po danu) tijekom tjednog uzorkovanja frakcija lebdećih čestica PM_{10} i $\text{PM}_{2,5}$;
- ✓ kod ispitivanja provedenih na standardnim uzorcima, certificiranim referentnim materijalima i realnim uzorcima nije uočen utjecaj matrice na linearnost odziva detektora mjernog instrumenta. Djelotvornost postupaka pripreme uzoraka određena je analizom certificiranih referentnih materijala za lebdeće čestice (NIST 1648a, ERM CZ 120) kojima je dodana poznata koncentracija Pt, Pd, Rh. Analitički povrati bili su zadovoljavajući te su se kretali između 83 % i 105 %. Ponovljivost mjerenja Pt, Pd, Rh bila je manja od 1,8 %, a ponovljivost djelotvornosti metode manja od 2 %;
- ✓ analizom certificiranih referentnih materijala različitih matrica iz okoliša (kanalizacijski mulj, lišće, tlo) dobivena su dobra slaganja između izmjerenih i teorijskih vrijednosti za platinu u svim korištenim materijalima, a za rodij i paladij tek nakon pročišćavanja uzoraka kationskom izmjenom. Za certificirani referentni materijal BCR 723 (eng. *road dust*), koji je jedini certificiran za Pt, Pd i Rh, pokazalo se da postoji utjecaj matrice na određivanje Pd i Rh i nakon pročišćavanja uzorka, neovisno o primijenjenom postupku razgradnje;

- ✓ rezultati analize platine, paladija i rodija u frakciji lebdećih čestica PM_{10} na tri lokacije na području grada Zagreba (Sjever, Centar i Jug) prvi su takvi rezultati u Hrvatskoj, a pokazuju da su masene koncentracije navedenih metala u zraku niske, s prosječnim vrijednostima na mjernim postajama Sjever, Centar i Jug u sljedećem nizu: $0,488 \text{ pg m}^{-3}$, $0,934 \text{ pg m}^{-3}$ i $1,047 \text{ pg m}^{-3}$ za Pt; $3,856 \text{ pg m}^{-3}$, $5,396 \text{ pg m}^{-3}$ i $5,60 \text{ pg m}^{-3}$ za Pd te $0,444 \text{ pg m}^{-3}$, $0,643 \text{ pg m}^{-3}$ i $0,750 \text{ pg m}^{-3}$ za Rh;
- ✓ određivanje masenihi koncentracija platine, paladija i rodija u frakciji lebdećih čestica $PM_{2,5}$ na mjernoj postaji Sjever pokazala su da su razine Pd na granici detekcije metode ($0,908 \text{ pg m}^{-3}$) te da je za njegovo kvantitativno određivanje u ovoj frakciji potrebno provoditi uzorkovanje većih volumena zraka;
- ✓ rezultati analize platine, paladija i rodija u frakcijama lebdećih čestica PM_{10} i $PM_{2,5}$ pokazali su da se 66 % rodija prisutnog u frakciji PM_{10} nalazi u frakciji $PM_{2,5}$ dok se samo 38 % paladija odnosno 32 % platine prisutnih u frakciji PM_{10} nalazi i u frakciji $PM_{2,5}$;
- ✓ prostorna raspodjela masenih koncentracija platine, paladija i rodija pokazala je statistički značajne razlike na promatranim mjernim postajama, pri čemu su najniže koncentracije izmjerene na mjernoj postaji Sjever, koja je najmanje opterećena prometom, a najviše na mjernoj postaji Jug;
- ✓ rezultati vremenske raspodjele masenih koncentracija platine, paladija i rodija pokazuju statistički značajne sezonske varijacije s najvišim vrijednostima izmjerenim tijekom zimskog razdoblja na svim mjernim postajama što se objašnjava intenzivnijim prometom i meteorološkim uvjetima tijekom navedenog razdoblja;
- ✓ faktorskom analizom rezultata mjerenja metala izdvojena su tri faktora na mjernoj postaji Sjever i dva faktora na mjernim postajama Centar i Jug, koji se mogu pripisati odgovarajućim izvorima onečišćenja. Platina, paladij i rodij na svim mjernim postajama izdvojeni su zajedno, a njihov odnos s drugim metalima ukazuje da im je glavni izvor promet (trošenje automobilskih katalitičkih pretvornika).

6. LITERATURNI IZVORI

1. B. Penzar i suradnici, *Meteorologija za korisnike*, Školska knjiga, Zagreb, 1996, str. 147-152.
2. M. Fugaš, V. Vadić, K. Šega, J. Hršak, N. Kalinić i A. Šišović, *Arh hig rada toksikol*, **50** (1999) 211-222.
3. A. Šišović, G. Pehnec, I. Jakovljević, M. Šilović Hujic, V. Vadić i I. Bešlić, *Bul. Environ Conta. Toxicol.* **88** (2012) 438-442.
4. M. Čačković, V. Vadić, K. Šega i I. Bešlić, *Bul. Environ Conta. Toxicol.* **83** (2009) 188-192.
5. V. Vadić, G. Pehnec i S. Žužul, *Bul. Environ Conta. Toxicol.* **85** (2010) 628-631.
6. V. Vadić, S. Žužul i G. Pehnec, Manganese levels in suspended particulate matter in Zagreb air, - 2011 International Symposium on Environmental Science and Technology: Progress in Environmental Science and Technology, Vol III, Peking, 2011, zbornik radova str. 267-274.
7. V. Vadić, S. Žužul, J. Rinkovec i G. Pehnec, *Sigurnost* **55** (2013) 9-17.
8. I. Jakovljević, G. Pehnec, V. Vadić, A. Šišović, S. Davila i I. Bešlić, *Environ Sci Pollut Res* **22** (2015) 15931-15940.
9. *Air Quality Guidelines for Europe*, 2. Izdanje, WHO Regional Publications, European Series, No 91, 2000.
10. C. Samara i D. Voutsas, *Chemosphere* **59** (2005) 1197-1206.
11. E.G. Pacyna, J. M. Pacyna, J. Fudala, E. Strzelecka-Jastrzab, S. Hlawiczka, D. Panasiuk, S. Nitter, T. Pregger, H. Pfeiffer i R. Friedrich, *Atmos Environ.* **41** (2007) 8557-8566.
12. N. T. Hieu i B. K. Lee, *Atmos. Res.* **98** (2010) 526-537.
13. C.R.K. Rao i D.C. Trivedi, *Coord. Chem. Rev.* **249** (2005) 613-631.
14. C.L.S. Wiseman i F. Zereini, *Sci. Total Environ.* **407** (2009) 2493-2500.
15. K. Ravindra, L. Bencs i R. Van Grieken, *Sci. Total Environ.* **318** (2004) 1-43.
16. C. Puls, A. Limbeck i S. Hann, *Atmos. Environ.* **55** (2012) 213-219.
17. W. Yajun i L. Xiaozheng, *Procedia Eng.* **45** (2012) 1004-1009.
18. A. Dubiella-Jackowska, Ż. Polkowska, J. Namieśnik, *Polish J. of Environ. Stud.* **16** (2007) 329-345.
19. V. Sucha, M. Mihaljević, V. Ettler, L. Strnad, *J. Environ. Manage.* **171** (2016) 52-59.
20. P. Kulkarni, S. Chellam, J.B. Flanagan, R.K.M. Jayanty, *Anal. Chim. Acta* **599** (2007) 170-176.
21. D. Grdenić, *Povijest kemije*, Školska knjiga, Zagreb, 2001, str. 320-327.

22. <http://educyclopedia.karadimov.info/library/BlankMap-World.png> (preuzeto 4. veljače 2016.).
23. R.B. Heslop i P.L. Robinson, *Inorganic chemistry – a guide to advanced study*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam - London - New York, 1963. str. 501-511.
24. I. Filipović i S. Lipanović, *Opća i anorganska kemija*, II. dio., Školska knjiga, Zagreb, 1985, str. 1049-1065.
25. *Platinum group metals, Medical and biologic effects of environmental pollutants*, National Academy of Sciences, Washington, D.C., 1977.
26. <http://d2r5da613aq50s.cloudfront.net/wp-content/uploads/130970.image0.jpg>, (preuzeto 4. veljače 2016.).
27. C. D. Keith, T. Schreuders, C. E. Cunningham, Patent US3441381, 29. travnja 1969.
28. P. Agarwal i M. Jain, Proceedings of the National Conference on Trends and Advances in Mechanical Engineering, YMCA University of Science and Technology, Faridabad, Haryana, October 19-20, 2012.
29. <http://carcare.sg/resources/wp-content/uploads/2016/02/ncvv5z-catalyticconverter.gif>, (preuzeto 4. veljače 2016.).
30. M. Rössli, G. Theis, N. Künzli, J. Staehelin, P. mathys, L. Oglesby, M. Camenzind i C. Braun-Fahrlander, *Atmos. Environ.* **35** (2001) 3701-3713.
31. *Every breath we take: Improving air quality in Europe*. European Environmental Agency Signals 2013, str. 13. www.eea.europa.eu/publications/eea-signals-2013/download (preuzeto 4. veljače 2016.).
32. K-H. Kim, E. Kabir i S. Kabir, *Environ. Int.* **74** (2015) 136-143.
33. T.I. Fortoul, V. Rodriguez-Lara, A. Gonzalez-Villalva, M. Rojas-Lemus, L. Colin-Barenque, P. Bizarro-Nevarés, I. García-Peláez, M. Ustarroz-Cano, S. López-Zepeda, S. Cervantes-Yépez, N. López-Valdez, N. Meléndez-García, M. Espinosa-Zurutuza, G. Cano-Gutierrez i M.C. Cano-Rodríguez, *Health Effects of Metals in Particulate Matter, Current Air Quality Issues*, Associate Prof. Farhad Nejadkoorki (Ed.), InTech (2015) <https://www.intechopen.com/books/current-air-quality-issues/health-effects-of-metals-in-particulate-matter> (preuzeto 4. veljače 2016.).
34. Signals 2013, European Environmental Agency, www.eea.europa.eu/publications/eea-signals-2013/download (preuzeto 12. rujna. 2016.).
35. S. Žužul, Arsen u lebdećim česticama u zraku, Doktorski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2011., str. 58.

36. M. Viana, W. Maenhaut, X. Chi i X. Querol i A. Alastuey, *Atmos. Environ.* **41** (2007) 315-326.
37. F. Petrucci, B. Bocca, A. Alimonti i S. Caroli, *J. Anal. At. Spectrom.* **15** (2000) 525-528.
38. B. Bocca, S. Caimi, P. Smichowski, D. Gomez i S. Caroli, *Sci. Total Environ.* **358** (2006) 255-264.
39. F. Zereini, H. Alsenz, C. L.S. Wiseman, W. Püttmann, E. Reimer, R. Schleyer, E. Bieber i M. Wallasch, *Sci. Total Environ.* **416** (2012) 261-268.
40. Barbante C, Veyseyre A, Ferrari C, Van de Velde K, Morel C i Capodoglio G, *Environ Sci Tech* **35** (2001) 835-839.
41. S. Zimmermann, C. M. Menzel, D. Stüben, H. Taraschewski i B. Sures, *Environ. Pollut.* **124** (2003) 1-5.
42. C.P.R. Morcelli, A.M.G. Figueiredo, J.E.S. Sarkis, J. Enzweiler, vM. Kakazu i J.B. Sigolo, *Sci. Total Environ.* **345** (2005) 81-91.
43. S. Pan, G. Zhang, Y. Suna i P. Chakraborty, *Sci. Total Environ.* **407** (2009) 4248-4252.
44. P.S. Hooda, A. Miller i A. C. Edwards, *Sci. Total Environ.* **384** (2007) 384-392.
45. B. A. Lesniewska, B. Godlewska-Zylkiewicz, B. Bocca, S. Caimi, S. Caroli i A. Hulanicki, *Sci. Total Environ.* **321** (2004) 93-104.
46. M. Motelica-Heino, S. Rauch, G.M. Morrison i O.F.X. Donard, *Anal. Chim. Acta* **436** (2001) 233-244.
47. M.T. Jackson, H.M. Prichard i J. Sampson, *Sci. Total Environ.* **408** (2010) 1276-1285.
48. B. Sures i S. Zimmermann, *Environ. Pollut.* **146** (2007) 444-451.
49. D.K. Essumang, C.K. Adokoh i L. Boamponsem, *Scientific World J.* **10** (2010) 1971-1987.
50. K. Kümmerer, E. Helmers, P. Hubner, G. Mascart, M. Milandri, F. Reinthaler i M. Zwakenberg, *Sci. Total Environ.* **225** (1999) 155-165.
51. F. Petrucci, N. Violante, O. Senofonte, A. Cristaudo, M. Di Gregorio, G. Forte i A. Alimonti, *Occup Environ Med* **62** (2005) 27-33.
52. C.T. Kamala, V. Balaram, M. Satyanarayanan, A. Kiran Kumar i K. S. V. Subramanyam, *Arch Environ Contam Toxicol* **68** (2015) 421-431.
53. S. Rauch, B. Peucker - Ehrenbrink, L. T. Molina, M. J. Molina, R. Mos i H. F. Hemond, *Environ. Sci. Technol.* **40** (2006) 7554-7560.
54. B.A. Lesniewska, B. Godlewska-Zylkiewicz, A. Ruszczynska, E. Bulska i A. Hulanicki, *Anal. Chim. Acta* **564** (2006) 236-242.
55. A. Goncalves, J. R. Dominguez i J. Alvarado, *Talanta* **75** (2008) 523-527.

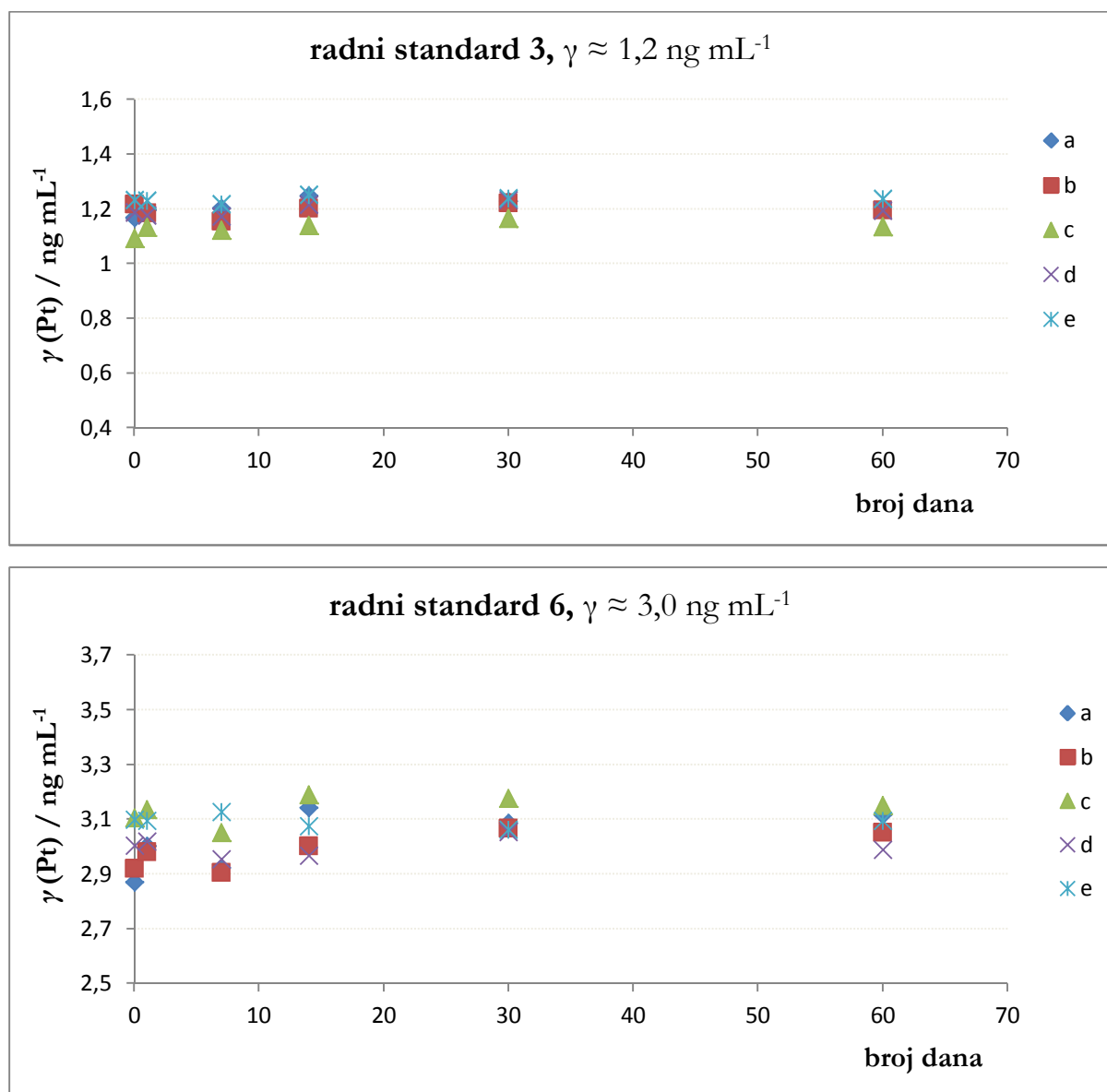
56. P.Petrova, S. Velichkov, N. Velitchkova, I. Havezov i N. Daskalova, *Spectrochim. Acta B* **65** (2010) 130-136.
57. T.T. N. Spada, A. Bozlaker i S. Chellam, *Anal. Chim. Acta* **735** (2012) 1-8.
58. W-H. Hsu, S-J. Jiang i A.C. Sahayam, *Anal. Chim. Acta* **794** (2013) 15-19.
59. M.D. Hays, S.H. Cho, R. Baldauf, J.J. Schauer i M. Shafer, *Atmos. Environ.* **45** (2011) 925-934.
60. R. Godec, Vremenska i prostorna razdioba ugljika u lebdećim česticama u zraku, Doktorski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2013., str. 51.
61. http://www.digitel-ag.com/de/wp-content/uploads/DPM_10_30_00-e1352211295177.jpg, (preuzeto 4. veljače 2016.).
62. D. A. Skoog, D. M. West i F. James Holler, *Osnove analitičke kemije*, Školska knjiga, Zagreb, 2001, str. 428-453.
63. F.Settle, *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*, Prentice Hall PTR, New Jersey, 1997, str. 365-435.
64. <https://www.uam.es/docencia/quimcursos/Scimedia/chemed/spec/atomic/emission/graphics/icp-sche.gif> (preuzeto 4. veljače 2016.).
65. *Inductively coupled plasma mass spectrometry*, A Primer, Agilent Technologies, SAD, 2005.
66. N. Yamada, J. Takahashi i K. Sakata, *J. Anal. Atom. Spectrom.* **17** (2002) 1213-1222.
67. *Atomic spectroscopy applications in the contract environmental laboratory*, Agilent Technologies, SAD, 2016.
68. B. Gomez, M.A. Palacios, M. Gomez, J.L. Sanchez, G. Morrison, S. Rauch, C. McLeod, R. Ma, S. Caroli, A. Alimonti, F. Petrucci, B. Bocca, P. Schramel, M. Zischka, C. Petterson i U. Wass, *Sci. Total Environ.* **299** (2002) 1-19.
69. A. Bozlaker, N.J. Spada, M.P. Fraser i S. Chellam, *Environ. Sci. Technol.* **48** (2014) 54-62.
70. C.L.S. Wiseman, Z. Hassan Pour i F. Zereini, *Chemosphere* **145** (2016) 61-67.
71. Y. Liu, F. Tian, C. Liu i L. Zhang, *Atmos Pollut Res* **6** (2015) 178-183.
72. F. Aubriet, V. Carre, *Anal. Chim. Acta* **659** (2010) 34-54.
73. K. Šega, Razvoj i prva ispitivanja uređaja za sakupljanje PM₁₀ i PM_{2,5}, 2. hrvatski znanstveno-stručni skup Zaštita zraka '99, Šibenik, 1999, Zbornik radova str. 263-268.

74. I. Bešlić i K. Šega, pouzdanost uređaja za sakupljanje uzoraka PM_{10} vlastite izrade - usporedba s europskim standardom EN 12341, 3. hrvatski znanstveno-stručni skup Zaštita zraka '01, Šibenik, 2001, Zbornik radova str. 329-334.
75. Izvještaj „*Elemental Analysis of Digested BCR Road Dust*“, Chesire, Ujedinjeno kraljevstvo, 2016.
76. G. Ertl, H. Knözinger i J. Weitkamp, *Environmental catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, 1996, str. 41-42.

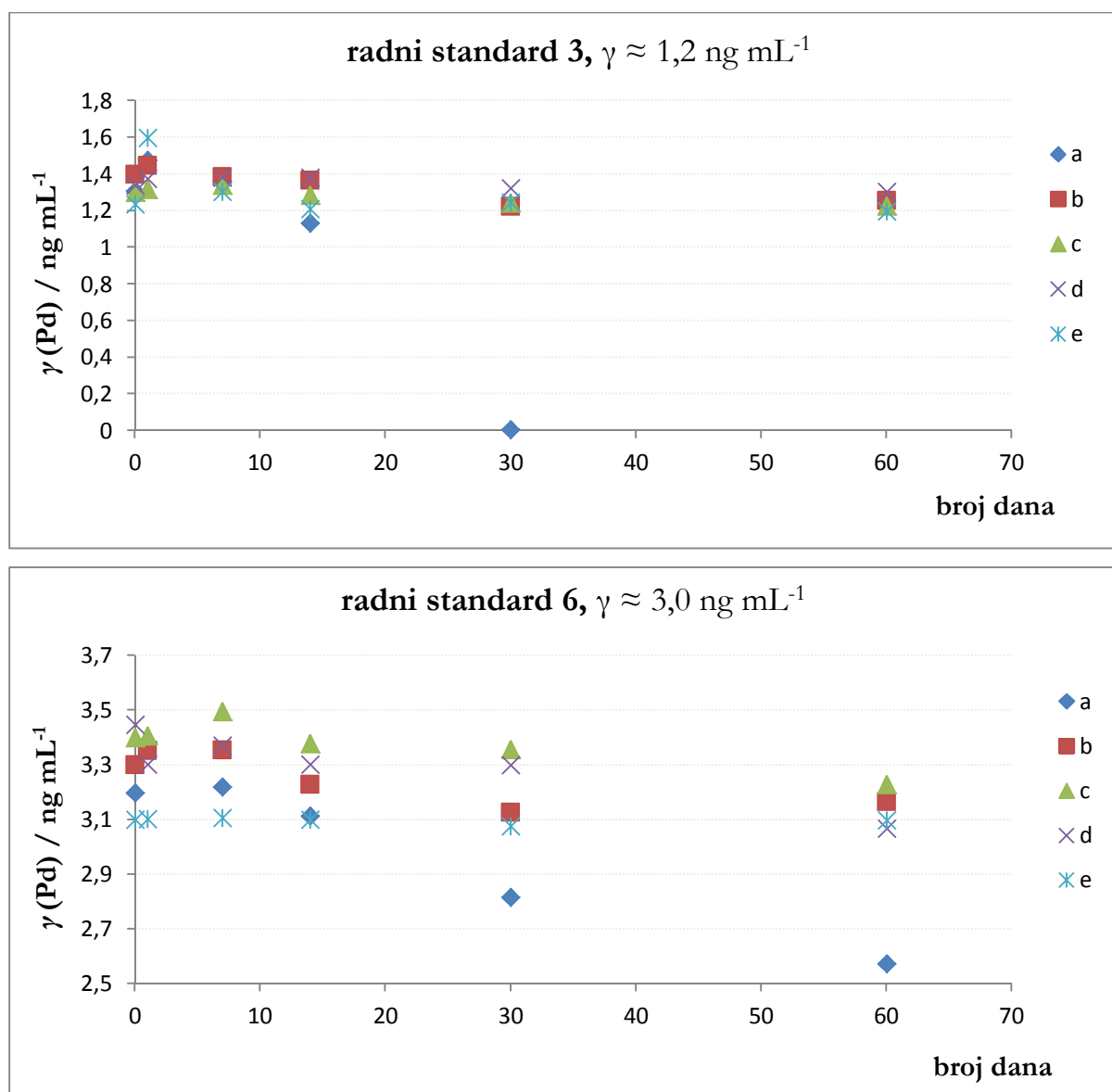
7. DODATAK

Dodatak J1

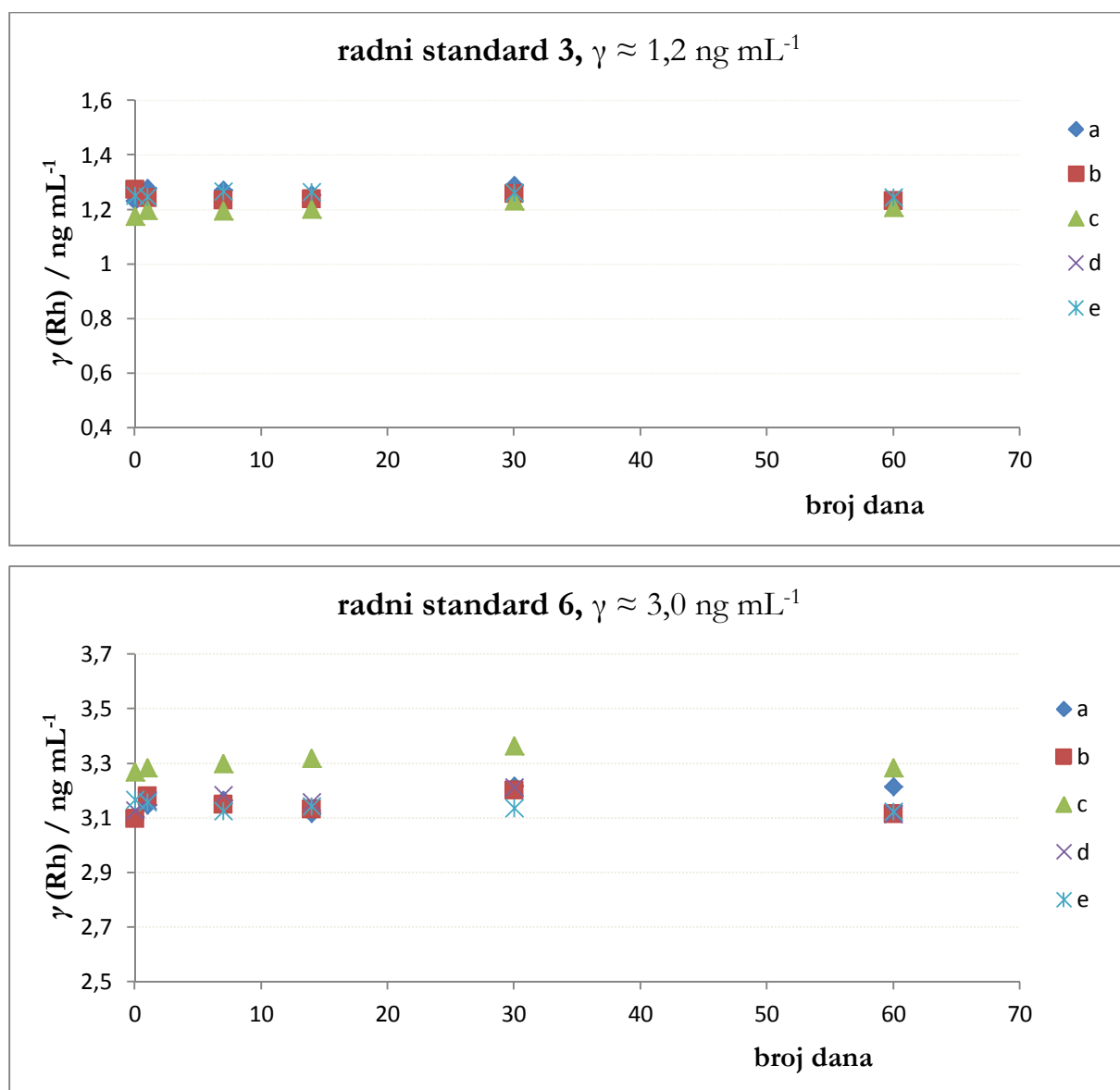
Rezultati ispitivanja stabilnost standardnih otopina Pt, Pd i Rh ($\gamma \approx 1,2 \text{ ng mL}^{-1}$ i $\gamma \approx 3,0 \text{ ng mL}^{-1}$) pripremljenih u pet otopina s različitim omjerom dušične i klorovodične kiseline (5% HNO_3 (v/v), 5% HNO_3 /1% HCl (v/v), 5% HNO_3 /2% HCl (v/v), 5% HNO_3 /5% HCl (v/v) i 1% HCl (v/v)) tijekom 60 dana prikazani su na slikama J1a, J1b i J1c.



Slika J1a. Stabilnost radnih standarda platine, a) 5 % HNO_3 (v/v), b) 5 % HNO_3 / 1 % HCl (v/v), c) 5 % HNO_3 / 2 % HCl (v/v), d) 5 % HNO_3 / 5 % HCl (v/v) i e) 1 % HCl (v/v)



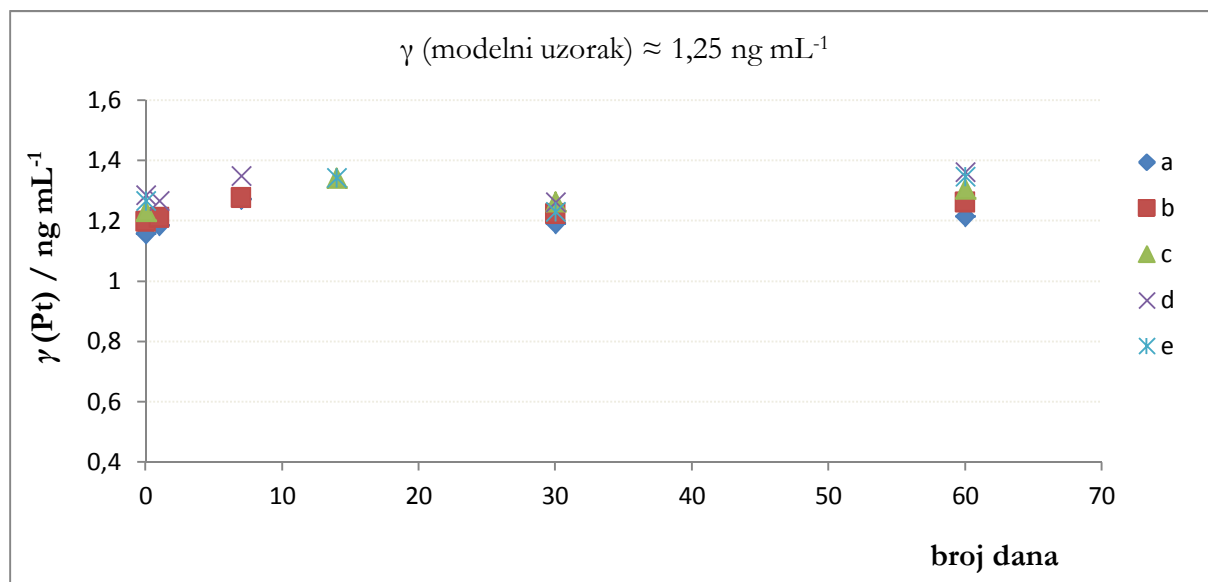
Slika J1b. Stabilnost radnih standarda paladija, a) 5 % HNO_3 (v/v), b) 5 % HNO_3 / 1 % HCl (v/v), c) 5 % HNO_3 / 2 % HCl (v/v), d) 5 % HNO_3 / 5 % HCl (v/v) i e) 1 % HCl (v/v)



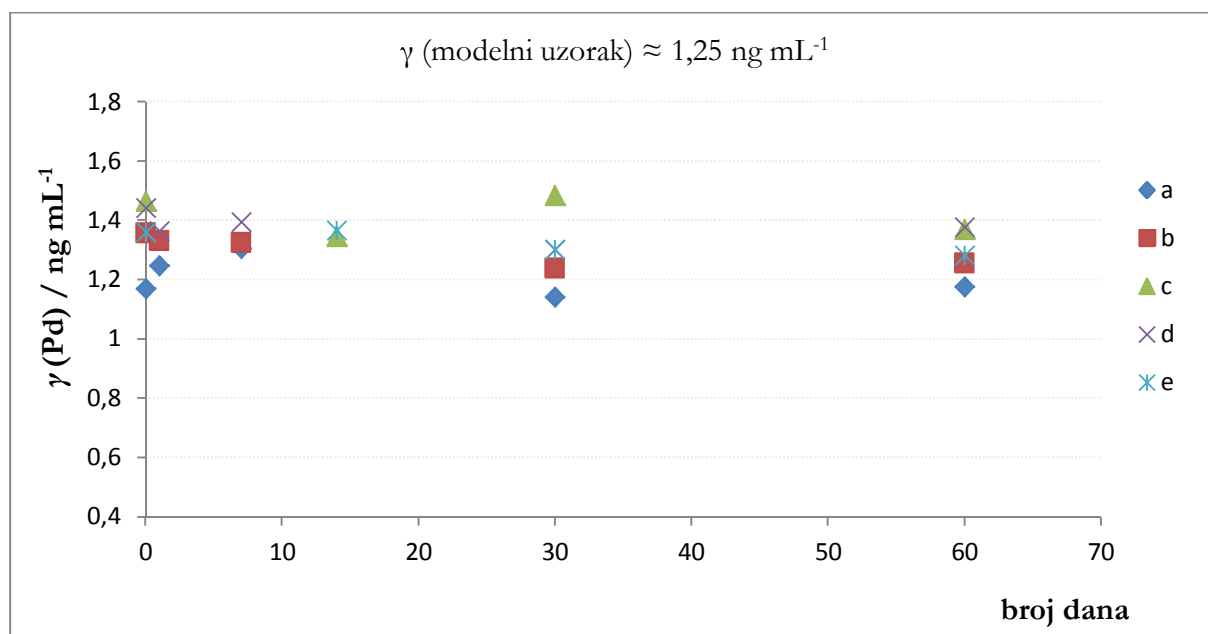
Slika J1c. Stabilnost radnih standarda rodija, a) 5 % HNO_3 (v/v), b) 5 % HNO_3 / 1 % HCl (v/v), c) 5 % HNO_3 / 2 % HCl (v/v), d) 5 % HNO_3 / 5 % HCl (v/v) i e) 1 % HCl (v/v)

Dodatak J2

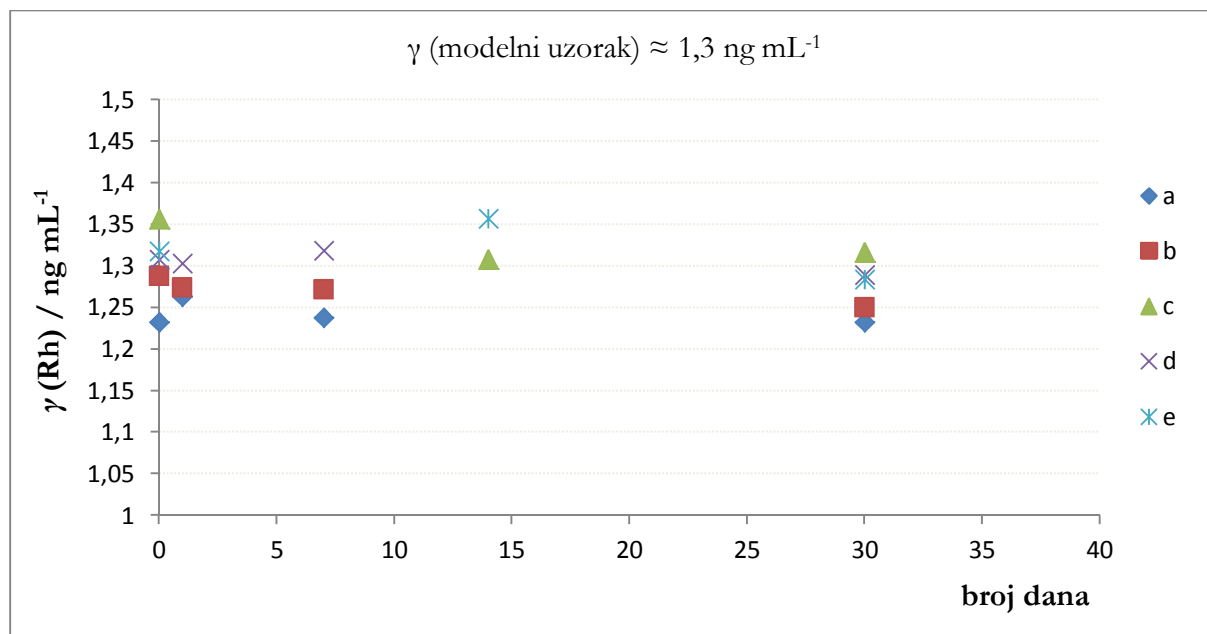
Rezultati ispitivanja stabilnosti Pt, Pd i Rh u modelnim uzorcima filtara izrađenih od nitrirane celuloze prikazani su na slikama J2a-J2c.



Slika J2a. Stabilnost modelnih uzoraka platine na filtrima od nitrirane celuloze, a) 5 % HNO_3 (v/v), b) 5 % HNO_3 / 1 % HCl (v/v), c) 5 % HNO_3 / 2 % HCl (v/v), d) 5 % HNO_3 / 5 % HCl (v/v) i e) 1 % HCl (v/v)



Slika J2b. Stabilnost modelnih uzoraka paladija na filtrima od nitrirane celuloze, a) 5 % HNO_3 (v/v), b) 5 % HNO_3 / 1 % HCl (v/v), c) 5 % HNO_3 / 2 % HCl (v/v), d) 5 % HNO_3 / 5 % HCl (v/v) i e) 1 % HCl (v/v)



Slika J2c. Stabilnost modelnih uzoraka rodija na filtrima od nitrirane celuloze, a) 5 % HNO_3 (v/v), b) 5 % HNO_3 / 1 % HCl (v/v), c) 5 % HNO_3 / 2 % HCl (v/v), d) 5 % HNO_3 / 5 % HCl (v/v) i e) 1 % HCl (v/v)

Dodatak J3

Analitički povrati Pd i Rh za sve načine razgradnje certificiranog referentnog materijala BCR 723, čija je priprava opisana u poglavlju 3.4.9.1., prikazani su u tablicama J3a i J3b.

Tablica J3a. Analitički povrat paladija za različite metode razgradnje BCR 723

	HNO ₃ povrat / %	HNO ₃ /H ₂ O ₂ povrat / %	HNO ₃ /HF povrat / %	HNO ₃ /HCl povrat / %	zlatotopka povrat / %
uzorak 1	6169	6114	6207	2333	6664
uzorak 2	5684	6037	6075	2708	5885
uzorak 3	6171	5559	6175	3020	5749
uzorak 4	6213	6192	7142	2819	5664
uzorak 5	5870	5983	4957	2897	5798
uzorak 6	6037	5730	6363	2830	5732
uzorak 7	5711	5834	5962	2802	6438
uzorak 8	6067	5796	6143	2772	5845
uzorak 9	5960	6026	7456	2739	6545
uzorak 10	5921	5874	6553	2633	5954
RSD / %	3	3	11	7	6

HNO₃ - mikrovalna razgradnja pri povišenom tlaku u otopini HNO₃

HNO₃/H₂O₂ - mikrovalna razgradnja pri povišenom tlaku u smjesi otapala HNO₃/H₂O₂

HNO₃/HF - mikrovalna razgradnja pri povišenom tlaku u smjesi otapala HNO₃/HF

HNO₃/HCl - termička razgradnja u smjesi otapala HNO₃/HCl

zlatotopka - termička razgradnja u zlatotopci

RSD - relativno standardno odstupanje

Tablica J3b. Analitički povrat rodija za različite metode razgradnje BCR 723

	HNO ₃ povrat / %	HNO ₃ /H ₂ O ₂ povrat / %	HNO ₃ /HF povrat / %	HNO ₃ /HCl povrat / %	zlatotopka povrat / %
uzorak 1	292	315	305	575	372
uzorak 2	288	310	288	670	313
uzorak 3	309	283	314	798	302
uzorak 4	277	290	341	684	349
uzorak 5	306	318	224	663	328
uzorak 6	299	307	298	691	342
uzorak 7	263	289	275	687	396
uzorak 8	286	282	334	713	318
uzorak 9	306	317	308	656	377
uzorak 10	262	297	283	634	379
RSD / %	6	5	11	8	9

HNO₃ - mikrovalna razgradnja pri povišenom tlaku u otopini HNO₃

HNO₃/ H₂O₂ - mikrovalna razgradnja pri povišenom tlaku u smjesi otapala HNO₃/H₂O₂

HNO₃/HF - mikrovalna razgradnja pri povišenom tlaku u smjesi otapala HNO₃/HF

HNO₃/HCl - termička razgradnja u smjesi otapala HNO₃/HCl

zlatotopka - termička razgradnja u zlatotopci

RSD - relativno standardno odstupanje

Dodatak J4

Rezultati mjerenja Pt, Pd i Rh na uzorcima pripremljenim na način opisan pod 3.4.9.1. e) te pročišćenim kationskom izmjenom, prikazani su u tablicama J4a-J4c.

Tablica J4a. Rezultati mjerenja platine nakon pročišćavanja uzoraka BCR 723

	nepročišćen uzorak	pročišćen uzorak		
		10 % HCl	5 % HCl	1 % HCl
broj uzorka	w / mg kg ⁻¹			
1	0,0806	0,0697	0,0740	0,0621
2	0,0672	0,0731	0,0565	0,0581
3	0,0702	0,0689	0,0645	0,0674
4	0,0796	0,0816	0,0657	0,0695
5	0,0811	0,0758	0,0676	0,0714
6	0,0748	0,0758	0,0677	0,0770
7	0,0754	0,0803	0,0684	0,0657
8	0,0772	0,0725	0,0634	0,0649
9	0,0834	0,0811	0,0688	0,0723
10	0,0827	0,0714	0,0074	0,0798
RSD / %	7	6	7	10

RSD - relativno standardno odstupanje

Tablica J4b. Rezultati mjerenja paladija nakon pročišćavanja uzoraka BCR 723

	nepročišćen uzorak	pročišćen uzorak		
		10 % HCl	5 % HCl	1 % HCl
broj uzorka	w / mg kg ⁻¹			
1	0,3725	0,0807	0,0290	0,0158
2	0,3898	0,1924	0,0352	0,0241
3	0,3633	0,1470	0,0833	0,0228
4	0,3806	0,1477	0,0369	0,0196
5	0,3747	0,1823	0,0396	0,0306
6	0,3833	0,2082	0,0398	0,0430
7	0,3828	0,1064	0,0371	0,0150
8	0,3782	0,2332	0,0298	0,0171
9	0,3721	0,1325	0,0633	0,0284
10	0,3745	0,1448	0,0469	0,0185
RSD / %	2	30	38	37

RSD - relativno standardno odstupanje

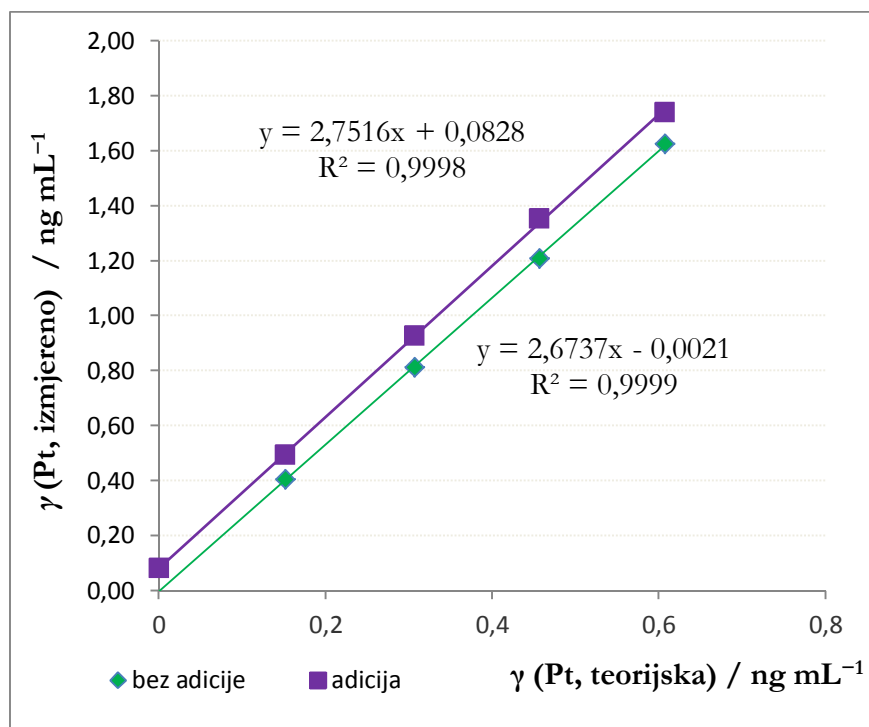
Tablica J4c. Rezultati mjerenja rodija nakon pročišćavanja uzoraka BCR 723

	nepročišćen uzorak	pročišćen uzorak		
		10 % HCl	5 % HCl	1 % HCl
broj uzorka	w / mg kg ⁻¹			
1	0,0497	0,0501	0,0534	0,0410
2	0,0472	0,0549	0,0426	0,0413
3	0,0549	0,0510	0,0539	0,0428
4	0,0536	0,0548	0,0527	0,0441
5	0,0474	0,0536	0,0499	0,0447
6	0,0496	0,0574	0,0496	0,0468
7	0,0514	0,0534	0,0463	0,0385
8	0,0572	0,0520	0,0518	0,0433
9	0,0556	0,0534	0,0443	0,0458
10	0,0536	0,0563	0,0123	0,0456
RSD / %	7	4	8	6

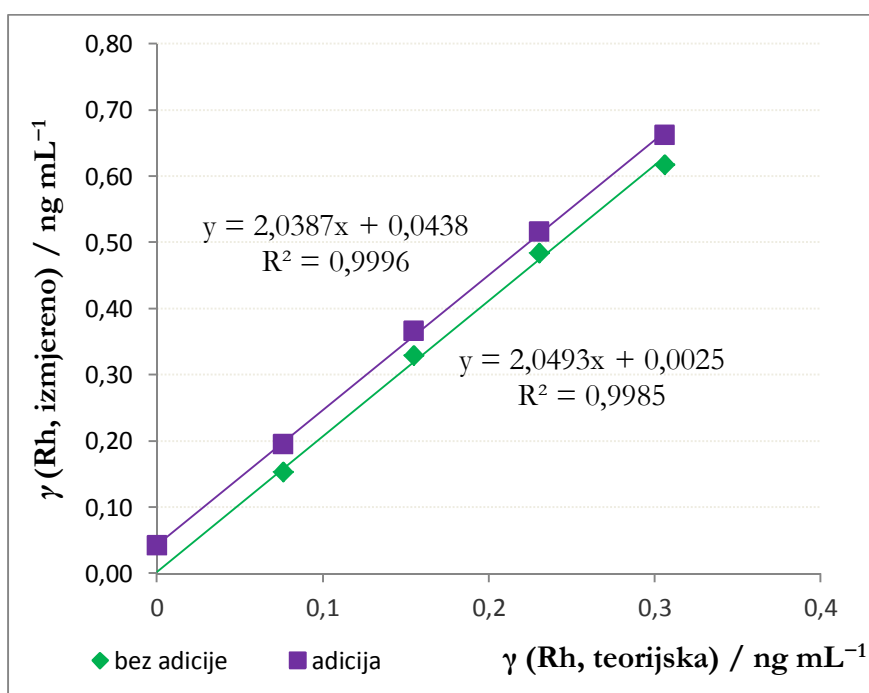
RSD - relativno standardno odstupanje

Dodatak 5

Utjecaj matrice na kalibracijski pravac Pt i Rh adicijom smjese standarda prema postupku opisanom u 3.4.10. prikazan je na slikama J5a i J5b.



Slika J3b. Odnos izmjerenih i teorijskih vrijednosti platine u pročišćenom uzorku BCR 723 kod dodatka smjese standarda PGE



Slika J3a. Odnos izmjerenih i teorijskih vrijednosti rodija u pročišćenom uzorku BCR 723 kod dodatka smjese standarda PGE

Dodatak J6

U tablicama J6a-J6d prikazani su analitički povrati i ponovljivost određivanja platine i rodija u pročišćenim i nepročišćenim uzorcima certificiranih referentnih materijala ERM CZ 120 i NIST 1468a.

Tablica J6a. Analitički povrat i ponovljivost određivanja platine u razgrađenim i pročišćenim uzorcima ERM CZ 120

	Očekivana vrijednost ng mL ⁻¹	bez pročišćavanja ng mL ⁻¹	pročišćen uzorak ng mL ⁻¹	bez pročišćavanja povrat / %	pročišćen uzorak povrat / %
	10,308	10,37	10,48	101	102
	10,184	10,33	9,92	101	97
	10,241	10,04	4,63*	98	45*
	10,176	10,25	10,33	101	102
	10,246	10,39	10,31	101	101
	10,344	10,12	10,45	98	101
	10,298	10,39	10,44	101	101
	10,220	10,33	10,44	101	102
	10,230	10,12	10,6	99	104
	10,311	10,67	10,41	103	101
N	10	10	9		
\bar{y}	10,256	10,301	10,376		
SD	0,054	0,172	0,180		
RSD	1	2	2		

N - broj uzoraka

\bar{y} - srednja vrijednost masenih koncentracija izražena u ng mL⁻¹

SD - standardno odstupanje izraženo u ng mL⁻¹

RSD - relativno standardno odstupanje

* - rezultat nije ušao u obradu zbog utvrđene eksperimentalne pogreške

Tablica J6b. Analitički povrat i ponovljivost određivanja rodija u razgrađenim i pročišćenim uzorcima ERM CZ 120

	Očekivana vrijednost ng mL ⁻¹	bez pročišćavanja ng mL ⁻¹	pročišćen uzorak ng mL ⁻¹	bez pročišćavanja povrat / %	pročišćen uzorak povrat / %
	10,519	10,211	10,140	97	96
	10,392	10,094	9,852	97	95
	10,451	10,132	4,370*	97	42*
	10,384	10,241	10,080	99	97
	10,456	10,350	10,083	99	96
	10,556	10,133	10,160	96	96
	10,508	10,330	10,190	98	97
	10,429	10,341	10,141	99	97
	10,439	10,210	10,270	98	98
	10,522	10,172	10,030	97	95
N	10	10	9		
\bar{y}	10,465	10,220	10,104		
SD	0,055	0,089	0,111		
RSD	1	1	1		

N - broj uzoraka

 \bar{y} - srednja vrijednost masenih koncentracija izražena u ng mL⁻¹SD - standardno odstupanje izraženo u ng mL⁻¹

RSD - relativno standardno odstupanje

* - rezultat nije ušao u obradu zbog utvrđene eksperimentalne pogreške

Tablica J6c. Analitički povrat i ponovljivost određivanja platine u razgrađenim i pročišćenim uzorcima NIST 1684a

	Očekivana vrijednost ng mL ⁻¹	bez pročišćavanja ng mL ⁻¹	pročišćen uzorak ng mL ⁻¹	bez pročišćavanja povrat / %	pročišćen uzorak povrat / %
	10,482	10,370	9,811	99	94
	10,461	10,330	9,657	99	92
	10,500	10,040	9,607	96	91
	10,467	10,250	7,777*	98	74*
	10,473	10,390	8,726	99	83
	10,480	10,120	10,116	97	97
	10,448	10,390	10,430	99	100
	10,436	10,330	10,387	99	100
	10,522	10,120	10,063	96	96
	10,466	10,670	4,935*	102	47*
N	10	10	8		
\bar{y}	10,474	10,301	9,850		
SD	0,023	0,172	0,513		
RSD	0	2	5		

N - broj uzoraka

 \bar{y} - srednja vrijednost masenih koncentracija u ng mL⁻¹SD - standardno odstupanje izraženo u ng mL⁻¹

RSD - relativno standardno odstupanje

* - rezultat nije ušao u obradu zbog utvrđene eksperimentalne pogreške

Tablica J6d. Analitički povrat i ponovljivost određivanja rodija u razgrađenim i pročišćenim uzorcima NIST 1684a

	Očekivana vrijednost ng mL ⁻¹	bez pročišćavanja ng mL ⁻¹	pročišćen uzorak ng mL ⁻¹	bez pročišćavanja povrat / %	pročišćen uzorak povrat / %
	10,460	10,812	9,768	103	93
	10,439	10,705	10,117	103	97
	10,477	10,684	9,695	102	93
	10,444	10,634	7,433*	102	71*
	10,450	10,541	8,812	101	84
	10,458	10,927	10,635	104	102
	10,425	10,503	10,334	101	99
	10,414	10,488	10,413	101	100
	10,499	10,888	10,137	104	97
	10,443	10,902	4,304*	104	41*
N	10	10	8		
\bar{y}	10,451	10,708	9,989		
SD	0,023	0,159	0,533		
RSD	0	1	5		

N - broj uzoraka

 \bar{y} - srednja vrijednost masenih koncentracija izražena u ng mL⁻¹SD - standardno odstupanje izraženo u ng mL⁻¹

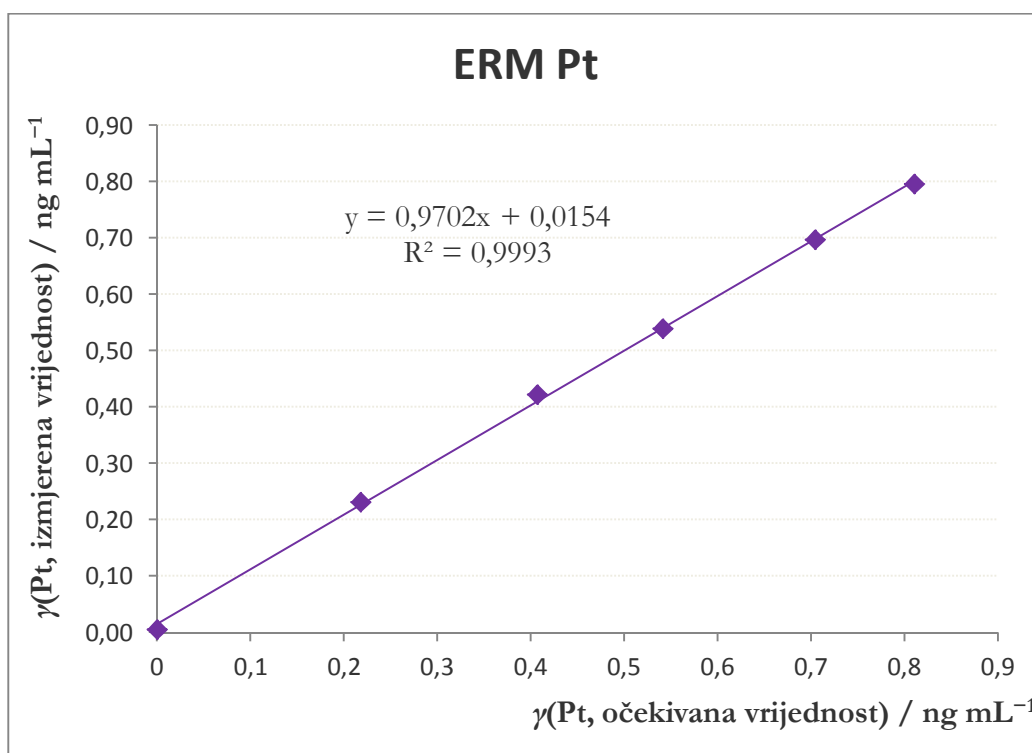
RSD - relativno standardno odstupanje

* - rezultat nije ušao u obradu zbog utvrđene eksperimentalne pogreške

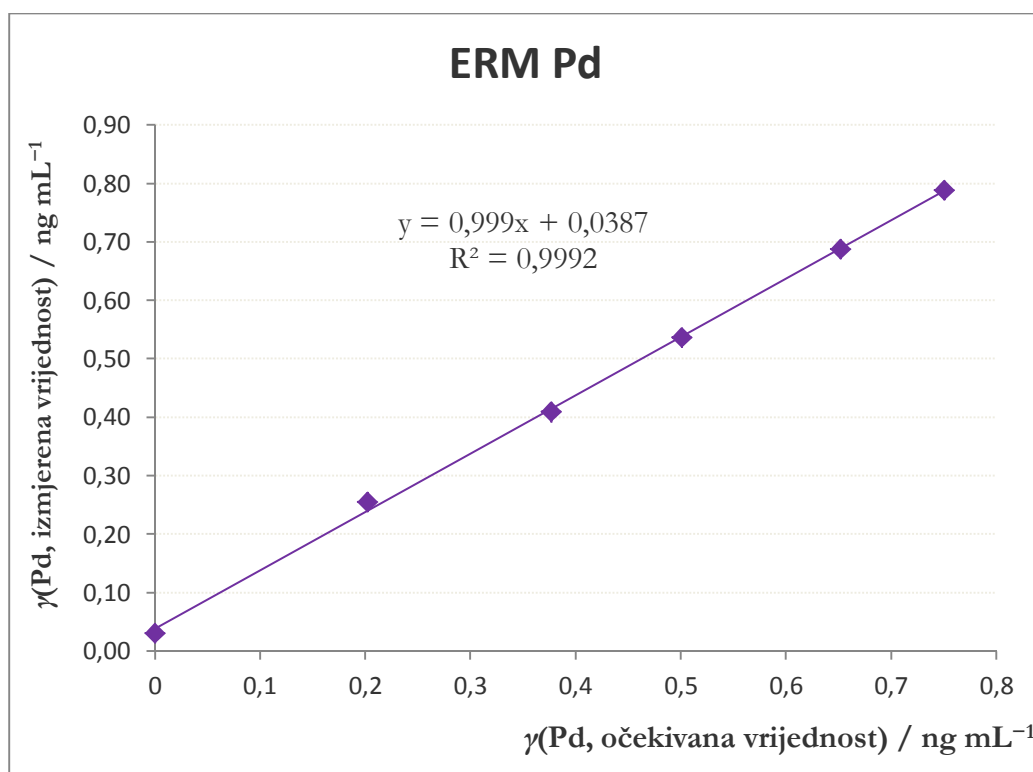
Dodatak J7

Ispitivanje utjecaja matrice na linearnost dodatkom standardnih otopina Pt, Pd i Rh na certificirane materijale ERM CZ 120 i NIST 1648a provedena je prema postupku opisanom u 3.4.10.

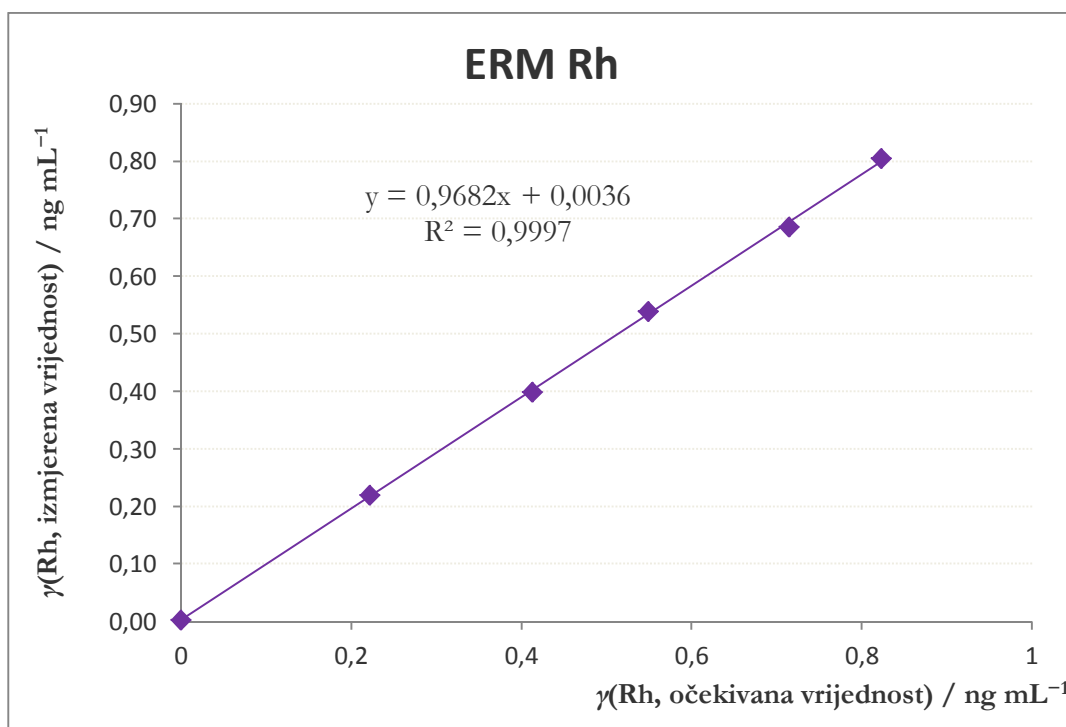
Na slikama J7a-J7f prikazan je odnos izmjerenih i očekivanih vrijednosti dodatkom standardnih otopina Pt, Pd i Rh na certificirane referentne materijale ERM CZ 120 i NIST 1648a.



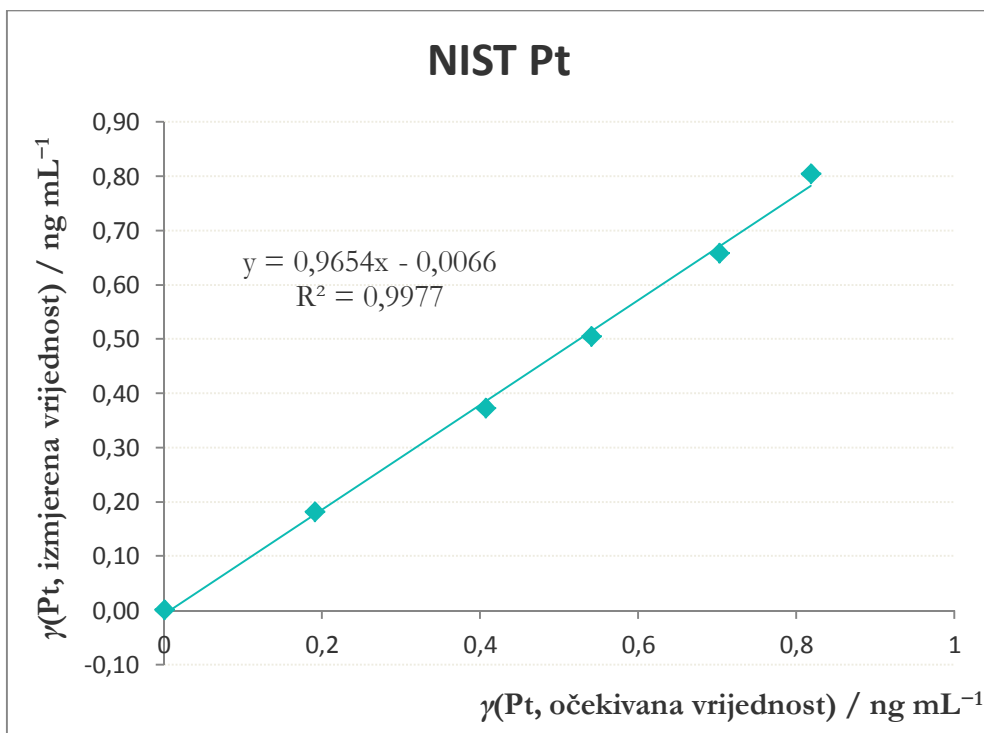
Slika J7a. Odnos izmjerenih i očekivanih vrijednosti koncentracije platine nakon dodatka smjese standardnih otopina Pt, Pd i Rh referentnom materijalu ERM CZ 120



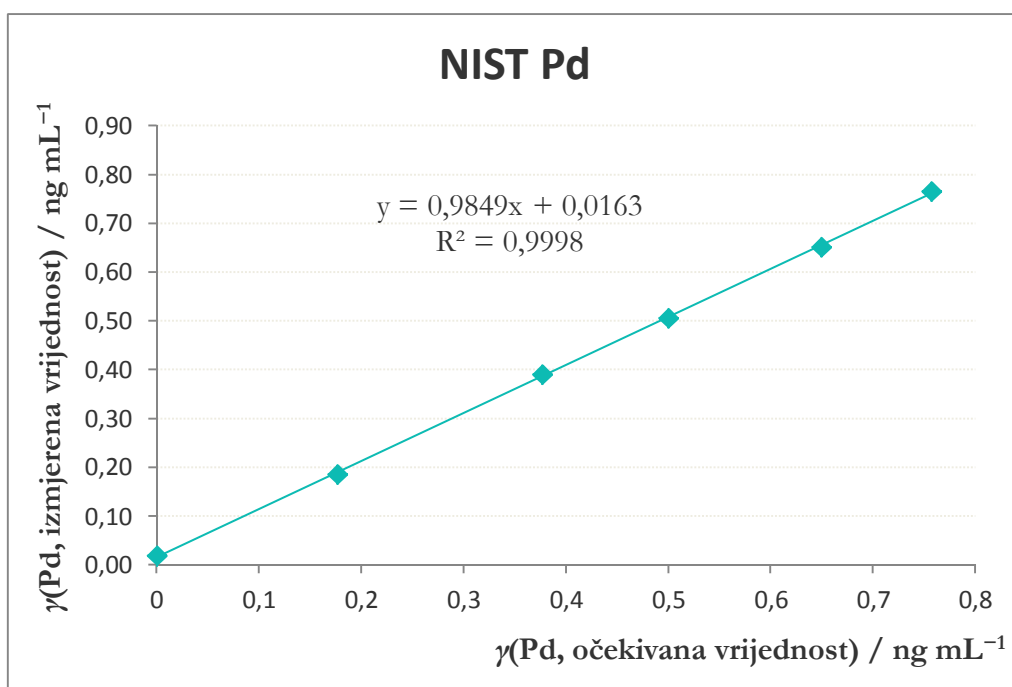
Slika J7b. Odnos izmjerenih i očekivanih vrijednosti koncentracije paladija nakon dodatka smjese standardnih otopina Pt, Pd i Rh referentnom materijalu ERM CZ 120



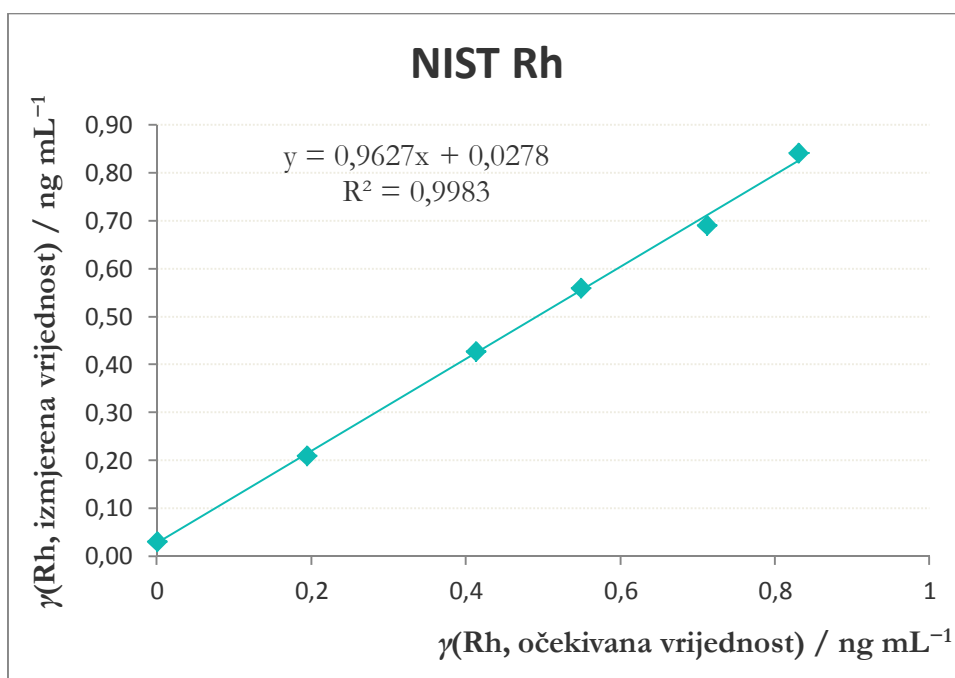
Slika J7c. Odnos izmjerenih i očekivanih vrijednosti koncentracije rodija nakon dodatka smjese standardnih otopina Pt, Pd i Rh referentnom materijalu ERM CZ 120



Slika J7d. Odnos izmjerenih i očekivanih vrijednosti koncentracije platine nakon dodatka smjese standardnih otopina Pt, Pd i Rh referentnom materijalu NIST 1648a



Slika J7e. Odnos izmjerenih i očekivanih vrijednosti koncentracije paladija nakon dodatka smjese standardnih otopina Pt, Pd i Rh referentnom materijalu NIST 1648a



Slika J7f. Odnos izmjerenih i očekivanih vrijednosti koncentracije rodija nakon dodatka smjese standardnih otopina Pt, Pd i Rh referentnom materijalu NIST 1648a

Dodatak J8

Rezultati određivanja platine i rodija nakon razgradnje i pročišćavanja certificiranih referentnih materijala PT-SL1 (mulj), SRM 2709 *San Joaquin Soil*, SRM 1571 *Orchard leaves* prikazani su u tablicama J8a-J8f.

Tablica J8a. Analitički povrat i ponovljivost određivanja platine na razgrađenim i pročišćenim uzorcima mulja PT-SL1

broj uzorka	očekivana vrijednost ng mL ⁻¹	bez pročišćavanja ng mL ⁻¹	pročišćen uzorak ng mL ⁻¹	bez pročišćavanja povrat / %	pročišćen uzorak povrat / %
1	0,715	0,671	0,701	94	98
2	0,729	0,704	0,518	97	71
3	0,722	0,696	0,646	96	90
4	0,722	0,695	0,629	96	87
5	0,722	0,738	0,675	102	94
6	0,722	0,703	0,674	97	93
\bar{y}	0,722	0,701	0,641		
SD	0,004	0,022	0,065		
RSD	1	3	10		

\bar{y} - srednja vrijednost masenih koncentracija izražena u ng mL⁻¹

SD - standardno odstupanje izraženo u ng mL⁻¹

RSD - relativno standardno odstupanje

Tablica J8b. Analitički povrat i ponovljivost određivanja rodija na razgrađenim i pročišćenim uzorcima mulja PT-SL1

broj uzorka	očekivana vrijednost ng mL ⁻¹	bez pročišćavanja ng mL ⁻¹	pročišćen uzorak ng mL ⁻¹	bez pročišćavanja povrat / %	pročišćen uzorak povrat / %
1	0,722	0,670	0,708	93	98
2	0,736	0,702	0,511	95	69
3	0,729	0,696	0,632	96	87
4	0,729	0,679	0,632	93	87
5	0,729	0,697	0,676	96	93
6	0,7286	0,694	0,683	95	94
\bar{y}	0,729	0,690	0,640		
SD	0,004	0,012	0,070		
RSD	1	2	11		

\bar{y} - srednja vrijednost masenih koncentracija izražena u ng mL⁻¹

SD - standardno odstupanje izraženo u ng mL⁻¹

RSD - relativno standardno odstupanje

Tablica J8c. Analitički povrat i ponovljivost određivanja platine na razgrađenim i pročišćenim uzorcima tla, SRM 2709 *San Joaquin Soil*

broj uzorka	očekivana vrijednost ng mL ⁻¹	bez pročišćavanja ng mL ⁻¹	pročišćen uzorak ng mL ⁻¹	bez pročišćavanja povrat / %	pročišćen uzorak povrat / %
1	0,729	0,732	0,728	101	100
2	0,722	0,752	0,707	104	98
3	0,722	0,783	0,790	108	109
4	0,722	0,776	0,720	107	100
5	0,715	0,728	0,168*	102	23
6	0,722	0,745	0,631	103	87
$\bar{\gamma}$	0,722	0,753	0,715		
SD	0,004	0,022	0,057		
RSD	1	3	8		

 $\bar{\gamma}$ - srednja vrijednost masenih koncentracija izražena u ng mL⁻¹SD - standardno odstupanje izraženo u ng mL⁻¹

RSD - relativno standardno odstupanje

* - rezultat nije ušao u obradu zbog utvrđene eksperimentalne pogreške

Tablica J8d. Analitički povrat i ponovljivost određivanja rodija na razgrađenim i pročišćenim uzorcima tla, SRM 2709 *San Joaquin Soil*

broj uzorka	očekivana vrijednost ng mL ⁻¹	bez pročišćavanja ng mL ⁻¹	pročišćen uzorak ng mL ⁻¹	bez pročišćavanja povrat / %	pročišćen uzorak povrat / %
1	0,736	0,728	0,731	99	99
2	0,729	0,731	0,707	100	97
3	0,729	0,755	0,790	104	108
4	0,729	0,749	0,705	103	97
5	0,722	0,726	0,150*	101	21
6	0,729	0,722	0,645	99	89
$\bar{\gamma}$	0,729	0,735	0,716		
SD	0,004	0,013	0,052		
RSD	1	2	7		

 $\bar{\gamma}$ - srednja vrijednost masenih koncentracija izražena u ng mL⁻¹SD - standardno odstupanje izraženo u ng mL⁻¹

RSD - relativno standardno odstupanje

* - rezultat nije ušao u obradu zbog utvrđene eksperimentalne pogreške

Tablica J8e. Analitički povrat i ponovljivost određivanja platine na razgrađenim i pročišćenim uzorcima lišća, SRM 1571 *Orchard leaves*

broj uzorka	očekivana vrijednost ng mL ⁻¹	bez pročišćavanja ng mL ⁻¹	pročišćen uzorak ng mL ⁻¹	bez pročišćavanja povrat / %	pročišćen uzorak povrat / %
1	0,722	0,684	0,577	95	80
2	0,722	0,652	0,647	90	90
3	0,722	0,612	0,542	85	75
4	0,722	0,623	0,650	86	90
5	0,715	0,605	0,621	85	87
6	0,722	0,602	0,630	83	87
\bar{y}	0,720	0,630	0,611		
SD	0,003	0,032	0,043		
RSD	0	5	7		

\bar{y} - srednja vrijednost masenih koncentracija izražena u ng mL⁻¹

SD - standardno odstupanje izraženo u ng mL⁻¹

RSD - relativno standardno odstupanje

Tablica J8f. Analitički povrat i ponovljivost rodija na razgrađenim i pročišćenim uzorcima lišća, SRM 1571 *Orchard leaves*

broj uzorka	očekivana vrijednost ng mL ⁻¹	bez pročišćavanja ng mL ⁻¹	pročišćen uzorak ng mL ⁻¹	bez pročišćavanja povrat / %	pročišćen uzorak povrat / %
1	0,729	0,699	0,586	96	80
2	0,729	0,678	0,660	93	91
3	0,729	0,679	0,592	93	81
4	0,729	0,679	0,678	93	93
5	0,721	0,688	0,701	95	97
6	0,729	0,686	0,689	94	95
\bar{y}	0,727	0,685	0,651		
SD	0,003	0,008	0,050		
RSD	0	1	8		

\bar{y} - srednja vrijednost masenih koncentracija izražena u ng mL⁻¹

SD - standardno odstupanje izraženo u ng mL⁻¹

RSD - relativno standardno odstupanje

Dodatak J9

Tablica J9. Popis sakupljenih uzoraka

Prva godina uzorkovanja	broj uzorka	datum uzorkovanja	godišnje doba	Druga godina uzorkovanja	broj uzorka	datum uzorkovanja	godišnje doba	
	1	27.04. - 04.05.'15.	Proljeće		45	29.02.-07.03.'16.	Proljeće	
	2	04.05. - 11.05.'15.			46	07.03.-14.03.'16.		
	3	11.05. - 18.05.'15.			47	14.03.-21.03.'16.		
	4	18.05. - 25.05.'15.			48	21.03.-29.03.'16.		
	5	25.05. - 01.06.'15.			49	29.03.-04.04.'16.		
	6	01.06. - 08.06.'15.	Ljeto		50	04.04.-11.04.'16.		Proljeće
	7	08.06. - 15.06.'15.			51	11.04.-18.04.'16.		
	8	15.06. - 23.06.'15.			52	18.04.-25.04.'16.		
	9	23.06. - 29.06.'15.			53	25.04.-02.05.'16.		
	10	29.06. - 06.07.'15.			54	02.05.-09.05.'16.		
	11	06.07. - 13.07.'15.			55	09.05.-16.05.'16.		
	12	13.07. - 20.07.'15.			56	16.05.-23.05.'16.		
	13	20.07. - 27.07.'15.			57	23.05.-30.05.'16.		
	14	27.07. - 03.08.'15.	Jesen		58	30.05.-06.06.'16.	Ljeto	
	15	03.08. - 10.08.'15.			59	06.06.-13.06.'16.		
	16	10.08. - 17.08.'15.			60	13.06.-20.06.'16.		
	17	17.08. - 24.08.'15.			61	20.06.-27.06.'16.		
	18	24.08. - 31.08.'15.			62	27.06.-04.07.'16.		
	19	31.08. - 07.09.'15.			63	04.07.-11.07.'16.		
	20	07.09. - 14.09.'15.			64	11.07.-18.07.'16.		
	21	14.09. - 21.09.'15.			65	18.07.-25.07.'16.		
	22	21.09. - 28.09.'15.			66	25.07.-01.08.'16.		
	23	28.09. - 05.10.'15.			67	01.08.-08.08.'16.		
	24	05.10.-12.10.'15.	Zima		68	08.08.-16.08.'16.	Jesen	
	25	12.10.-19.10.'15.			69	16.08.-22.08.'16.		
	26	19.10.-26.10.'15.			70	22.08.-29.08.'16.		
	27	26.10.-02.11.'15.			71	29.08.-05.09.'16.		
	28	02.11.-09.11.'15.			72	05.09.-12.09.'16.		
	29	09.11.-16.11.'15.			73	12.09.-19.09.'16.		
	30	16.11.-23.11.'15.			74	19.09.-26.09.'16.		
	31	23.11.-30.11.'15.			75	26.09.-03.10.'16.		
	32	30.11.-07.12.'15.			76	03.10.-10.10.'16.		
	33	07.12.-14.12.'15.			77	10.10.-17.10.'16.		
	34	14.12.-21.12.'15.	78		17.10.-24.10.'16.			
	35	21.12.-28.12.'15.	79		24.10.-31.10.'16.			
	36	28.12.'15.-04.01.'16.	80		31.10.-07.11.'16.			
	37	04.01.-11.01.'16.	81		07.11.-14.11.'16.			
	38	11.01.-18.01.'16.	82		14.11.-21.11.'16.			
	39	18.01.-25.01.'16.	83		21.11.-28.11.'16.			
	40	25.01.-01.02.'16.	84		28.11.-05.12.'16.			
	41	01.02.-08.02.'16.	Zima		85	05.12.-12.12.'16.		
	42	08.02.-15.02.'16.			86	12.12.-19.12.'16.		
	43	15.02.-22.02.'16.			87	19.12.-27.12.'16.		
	44	22.02.-29.02.'16.			88	27.12.'16.-02.01.'17.		
					89	02.01.-09.01.'17.		
					90	09.01.-16.01.'17.		
					91	16.01.-23.01.'17.		
					92	23.01.-30.01.'17.		
					93	30.01.-06.02.'17.		
					94	06.02.-13.02.'17.		
					95	13.02.-20.02.'17.		
					96	20.02.-27.02.'17.		
		97		27.02.-05.03.'17.				

Dodatak J10

Linearni korelacijski koeficijenti između masenih koncentracija pojedinih metala u frakciji PM_{10} za mjerne postaje Sjever, Centar i Jug.

Tablica J9a. Linearni korelacijski koeficijenti između masenih koncentracija metala za mjernu postaju Sjever. (statistički značajni korelacijski koeficijenti označeni su crvenom bojom, $p < 0,05$)

	Pt	Pd	Rh	V	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb
Pd	0,51											
Rh	0,80	0,60										
V	0,39	0,21	0,38									
Mn	0,64	0,38	0,57	0,63								
Fe	0,57	0,32	0,50	0,52	0,93							
Ni	0,46	0,24	0,62	0,63	0,50	0,44						
Cu	0,86	0,64	0,76	0,39	0,72	0,66	0,48					
Zn	0,07	0,04	0,11	0,13	0,48	0,46	0,10	0,09				
As	0,61	0,18	0,64	0,47	0,59	0,51	0,63	0,55	0,23			
Cd	0,78	0,43	0,84	0,48	0,68	0,59	0,73	0,76	0,18	0,83		
Pb	0,69	0,36	0,87	0,44	0,64	0,60	0,64	0,70	0,16	0,73	0,84	
PM_{10}	0,73	0,40	0,80	0,50	0,58	0,47	0,80	0,73	0,09	0,76	0,94	0,75

Tablica J9b. Linearni korelacijski koeficijenti između masenih koncentracija metala za mjernu postaju Centar. (statistički značajni korelacijski koeficijenti označeni su crvenom bojom, $p < 0,05$)

	Pt	Pd	Rh	V	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb
Pd	0,49											
Rh	0,79	0,58										
V	0,27	0,02	0,28									
Mn	0,53	0,28	0,43	0,69								
Fe	0,57	0,32	0,46	0,73	0,96							
Ni	0,42	0,13	0,54	0,84	0,64	0,68						
Cu	0,69	0,42	0,62	0,62	0,83	0,84	0,63					
Zn	0,85	0,41	0,83	0,51	0,69	0,71	0,71	0,80				
As	0,63	0,16	0,65	0,72	0,62	0,64	0,84	0,68	0,85			
Cd	0,81	0,40	0,82	0,58	0,63	0,66	0,76	0,78	0,98	0,89		
Pb	0,72	0,31	0,79	0,64	0,59	0,62	0,80	0,76	0,89	0,87	0,92	
PM ₁₀	0,75	0,43	0,79	0,39	0,60	0,58	0,71	0,65	0,90	0,75	0,89	0,81

Tablica J9c. Linearni korelacijski koeficijenti između masenih koncentracija metala za mjernu postaju Jug. (statistički značajni korelacijski koeficijenti označeni su crvenom bojom, $p < 0,05$)

	Pt	Pd	Rh	V	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb
Pd	0,49											
Rh	0,79	0,59										
V	0,26	0,07	0,26									
Mn	0,52	0,31	0,42	0,74								
Fe	0,53	0,28	0,45	0,77	0,98							
Ni	0,43	0,21	0,55	0,84	0,67	0,72						
Cu	0,70	0,43	0,65	0,63	0,85	0,88	0,67					
Zn	0,81	0,42	0,81	0,50	0,76	0,78	0,70	0,88				
As	0,63	0,19	0,64	0,67	0,67	0,71	0,81	0,76	0,80			
Cd	0,84	0,45	0,84	0,55	0,70	0,74	0,75	0,88	0,95	0,88		
Pb	0,65	0,33	0,69	0,59	0,71	0,74	0,72	0,78	0,83	0,78	0,83	
PM ₁₀	0,83	0,49	0,82	0,41	0,62	0,61	0,65	0,73	0,89	0,76	0,92	0,73

8. ŽIVOTOPIS

Jasmina Rinkovec rođena je 25.01.1986. godine u Varaždinu. Nakon završetka Gimnazije u Varaždinu, prirodoslovno-matematički smjer, upisala je inženjerski smjer Studija kemije na Kemijskom odsjeku Prirodoslovno - matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu. Diplomski rad izradila je u Laboratoriju za molekulsku spektroskopiju Zavoda za organsku kemiju i biokemiju Instituta Ruđer Bošković u Zagrebu u suradnji Zavoda za analitičku kemiju, Kemijskog odsjeka Prirodoslovno - matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu te ga uspješno obranila 2011. godine. Iste godine upisuje poslijediplomski doktorski studij na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu, smjer Analitička kemija. Zaposlena je u Jedinici za higijenu okoline, Instituta za medicinska istraživanja i medicinu rada kao znanstveni novak, asistent. Članica je Hrvatskog udruženja za zaštitu zraka.

Znanstveni radovi u časopisima indeksiranim u Current Contents

1. J. Rinkovec, G. Pehnec, S. Žužul i S. Rončević, Determination of Platinum Group Elements in Particulate Matter by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *Bull Environ Contam Toxicol.* **98** (2017) 672-676.
2. V. Ključarić, R. Kobetić, J. Rinkovec, S. Kazazić, D. Gembarovski, D. Saftić, J. Matić, Ž. Ban, B. Žinić, ESI-MS studies of the non-covalent interactions between biologically important metal ions and N- sulfonylcytosine derivatives, *J. Mass Spectrom.* **51** (2016) 998-1005.
3. S. Herceg Romanić, Z. Kljaković-Gašpić, T. Bituh, S. Žužul, M. Dvorščak, S. Fingler, J. Jurasović, D. Klinčić, G. Marović, T. Orct, J. Rinkovec i S. Stipičević, The impact of multiple anthropogenic contaminants on the terrestrial environment of the Plitvice Lakes National Park, Croatia, *Environ Monit Assess* **188** (2016) 1-16.

Znanstveni radovi u drugim časopisima

4. F. Muhamedagić, M. Veladžić, Ž. Zgorelec, S. Žužul i J. Rinkovec, Comparison of alluvial soils of different land use in the Area of the National Park "Una" with special emphasis on the distribution of Cadmium, Nickel and Arsenic, *Works, Radovi, Šumarskog fakulteta Univerziteta u Sarajevu, Special edition 1*, **21** (2016) 161-169.
5. V. Vadić, S. Žužul, J. Rinkovec i G. Pehnec, Metali u sitnim česticama u zraku Zagreba, *Sigurnost: časopis za sigurnost u radnoj i životnoj okolini.* **55** (2013) 9-17.

Ostali znanstveni radovi

1. J. Rinkovec, S. Žužul, G. Pehnec i V. Vadić, ICP MS determination of metals in total deposited matter in Zagreb, Croatia, *Proceedings of the 4th International Symposium & IUAPPA Regional Conference „Air Quality Management at Urban, Regional and Global Scales*, I. Selahattin i K. Ceyhan (ed.), Istanbul, Turska (2012).
2. V. Vadić, S. Žužul, J. Rinkovec i G. Pehnec, Nickel levels in fine particles in Zagreb air, *Proceedings of the 4th International Symposium & IUAPPA Regional Conference „Air Quality Management at Urban, Regional and Global Scales*, Istanbul, Turska (2012).

Priopćenja na znanstvenim skupovima

1. J. Rinkovec, S. Žužul i G. Pehnec, Trends of nickel, arsenic, cadmium and lead in PM₁₀ in Zagreb, Croatia, Proceedings of the 17th IUAPPA World Clean Air Congress and 9th CAA Better Air Quality Conference: Clean Air for Cities - Perspectives and Solutions, Busan, Južna Koreja, 2016, str. 527.
2. F. Muhamedagić, M. Veladžić, Ž. Zgorelec, S. Žužul i J. Rinkovec, Komparacija aluvijalnog tla različitog načina korištenja na području nacionalnog parka „Una“ s posebnim akcentom na distribuciju Cd, Ni i As, Protection of Soil as a Factor of Sustainable Development of Rural Areas and Improvment of Environment. Sarajevo, 2015, Zbornik sažetaka str. 58-59.
3. J. Rinkovec, G. Pehnec i S. Žužul, Razrada metode za analizu platine, paladija i rodija u uzorcima okoliša, IX. hrvatski znanstveno stručni skup: „Zaštita zraka '15“, Poreč, 2015, Zbornik sažetaka str. 72-73.
4. S. Žužul, J. Rinkovec i A. Mihaljević, Razine metala u PM₁₀ frakciji lebdećih čestica u urbanim sredinama s različitim izvorima onečišćenja, IX. hrvatski znanstveno stručni skup: „Zaštita zraka '15“, Poreč, 2015, Zbornik sažetaka str. 134-135.
5. J. Rinkovec, S. Žužul, G. Pehnec i V. Vadić, Određivanje niskih koncentracija platine, paladija i rodija u zraku, VIII. hrvatski znanstveno stručni skup: „Zaštita zraka '13“, Šibenik, 2013, Zbornik sažetaka str. 66-67.
6. V. Vadić, S. Žužul, J. Rinkovec i G. Pehnec, Sezonske varijacije u koncentracijama kadmija u sitnim česticama u zraku Zagreba, VIII. hrvatski znanstveno stručni skup: „Zaštita zraka '13“, Šibenik, 2013, Zbornik sažetaka str. 54-55.
7. S. Žužul, J. Rinkovec, G. Pehnec i V. Vadić, Ukupna taložna tvar i teški metali na području Nacionalnog parka Plitvička jezera, VIII. hrvatski znanstveno stručni skup: „Zaštita zraka '13“, Šibenik, 2013, Zbornik sažetaka str. 140-141.
8. J. Rinkovec, S. Žužul, G. Pehnec i V. Vadić, Determination of Ni, As, Cd and Pb in total deposited matter, XXIII. Hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera, Osijek, 2013, Zbornik sažetaka str. 251.